

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016

Petr Hrubý



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## REDUKCE ŠESTIMOČNÉHO CHROMU V CEMENTOVÝCH POJIVECH

REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN CEMENT BINDERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Petr Hrubý

VEDOUcí PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání bakalářské práce

|                         |   |                           |
|-------------------------|---|---------------------------|
| Číslo bakalářské práce: | FCH-BAK0945/2015                                      | Akademický rok: 2015/2016 |
| Ústav:                  | Ústav chemie materiálů                                |                           |
| Student(ka):            | Petr Hrubý  |                           |
| Studijní program:       | Chemie a chemické technologie (B2801)                 |                           |
| Studijní obor:          | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016) |                           |
| Vedoucí práce           | Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.                              |                           |
| Konzultanti:            |   |                           |

### Název bakalářské práce:

Redukce šestimocného chromu v cementových pojivech

### Zadání bakalářské práce:

literární rešerše

studium účinnosti běžných redukčních činidel

příprava a testování modifikovaných redukčních činidel

zhodnocení vlivu modifikovaného redukčního činidla na vlastnosti cementu

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Petr Hrubý  
Student(ka)

-----  
Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Problematika přítomnosti šestimocného chromu v cementových pojivech a možností jeho redukce je, z důvodu toxicity šestimocného chromu a neustálého zpřísňování EU norem, velmi aktuální. Snaha získat cement s koncentrací  $\text{Cr}^{6+}$  pod 2 ppm a udržet tuto hodnotu i během dlouhodobého skladování za současné ekonomické nenáročnosti pro průmyslové užití a bez zhoršení konečných vlastností cementových směsí je hojně studovanou problematikou, pro níž je třeba nalézt vhodné řešení. V této práci byla zkoumána redukční činidla na bázi monohydrátu síranu železnatého v případné kombinaci s dalšími modifikátory. Ke studiu účinnosti redukčních činidel sloužila běžně používaná metoda UV-VIS spektrofotometrie za využití 1,5-difenyلكarbazidu jako indikátoru. Byl sledován i vliv přídavku redukčního činidla na mechanické vlastnosti, a to pomocí zkoušky pevnosti v tlaku.

## ABSTRACT

The issue of hexavalent chromium contained in cement binders and the possibilities of its reduction are very current, due to the toxicity of Cr (VI) and constantly stricter regulations of the EU. The effort of achieving a cement binder with Cr (VI) concentration lower than 2 ppm and keeping this concentration unchanged during the long term storage is a frequently studied issue which needs to be solved. Requirements are put on the low cost for industrial use and without inducing changes of final properties of cement binders. A reducing agents based on iron (II) sulphate monohydrate potentially combined with some additives were studied in this study. The efficiency of reducing agents was analysed by commonly used UV-VIS spectrophotometry technique which uses 1,5-diphenylcarbazine as an indicator. The influence of added reducing agent on the mechanical properties was noticed by compressive strength test.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, redukce šestimocného chromu, redukční činidla, monohydrát síranu železnatého.

## KEYWORDS

Portland cement, reduction of hexavalent chromium, reducing agents, iron (II) sulfate monohydrate.

HRUBÝ, P. *Redukce šestimocného chromu v cementových pojivech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 57 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
Petr Hrubý

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval panu Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, vstřícnost a cenné rady, jež mi po celou dobu tvorby této práce ochotně poskytoval. Dále pak také dalším pracovníkům CMV FCH za jejich spolupráci při provádění měření této bakalářské práce.

# OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. ÚVOD.....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>2. TEORETICKÁ ČÁST.....</b>   | <b>8</b>  |
| 2.1 Cementová pojiva.....  | 8         |
| 2.1.1 Rozdělení cementů .....  | 8         |
| 2.1.2 Výroba cementu .....   | 9         |
| 2.1.3 Portlandský slínek .....   | 11        |
| 2.1.4 Hydratace cementu .....  | 15        |
| 2.2 Chrom a jeho vlastnosti .....  | 18        |
| 2.2.1 Biologické účinky a toxicita.....  | 18        |
| 2.2.2 Metody stanovení chromu .....  | 18        |
| 2.3 Šestimocný chrom v cementových pojivech .....                                | 19        |
| 2.3.1 Původci výskytu chromu v cementových pojivech.....                         | 19        |
| 2.3.2 Vznik šestimocného chromu v cementových pojivech .....                     | 19        |
| 2.3.3 Přídavek redukčních činidel během výrobního procesu .....                  | 20        |
| 2.3.4 Redukční činidla na redukci šestimocného chromu .....                      | 20        |
| 2.3.5 Alternativní možnosti eliminace $\text{Cr}^{6+}$ .....                     | 22        |
| <b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>  | <b>24</b> |
| 3.1 UV/VIS spektrofotometrie .....   | 24        |
| 3.1.1 Princip spektrofotometrie .....  | 24        |
| 3.1.2 Spektrofotometr.....   | 25        |
| 3.1.3 Metody stanovení $\text{Cr}^{6+}$ .....                                    | 26        |
| 3.1.4 Použité chemikálie a přístrojové vybavení.....                             | 26        |
| 3.1.5 Příprava roztoků pro měření.....   | 27        |
| 3.1.6 Kalibrační křivka.....   | 27        |
| 3.1.7 Příprava vzorků pro stanovení koncentrace $\text{Cr}^{6+}$ v cementu ..... | 28        |
| 3.1.8 Výpočet obsahu $\text{Cr}^{6+}$ ve vzorku cementu .....                    | 28        |
| 3.1.9 Příprava vzorků na testování časové účinnosti Monosalu 30F .....           | 28        |
| 3.2 Zkoušky pevnosti.....  | 29        |
| 3.2.1 Příprava cementové pasty a zkušebních těles .....                          | 29        |
| 3.2.2 Pevnost v tlaku .....  | 29        |
| 3.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....                                     | 30        |
| 3.4 Laserová difrakční analýza.....  | 31        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 3.5       | Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) .....                   | 32        |
| 3.6       | Diferenciální termická analýza (DTA) .....                       | 33        |
| <b>4.</b> | <b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>                                  | <b>34</b> |
| 4.1       | Sestrojení kalibrační křivky .....                               | 34        |
| 4.2       | Stanovení koncentrace $\text{Cr}^{6+}$ v CEM I 42,5 R .....      | 34        |
| 4.3       | Základní charakteristiky použitých materiálů .....               | 35        |
| 4.3.1     | CEM I 42,5 R .....   | 35        |
| 4.3.2     | Monosal 30F.....   | 36        |
| 4.3.3     | Aditivum 1.....  | 39        |
| 4.4       | Redukce $\text{Cr}^{6+}$ pomocí Monosalu 30F .....               | 40        |
| 4.4.1     | Test časové účinnosti redukce $\text{Cr}^{6+}$ .....             | 40        |
| 4.4.2     | Stanovení $\text{Cr}^{6+}$ ve výluhu ze zkušebních tělísek ..... | 40        |
| 4.4.3     | Pevnostní zkoušky.....   | 40        |
| 4.5       | Příprava modifikovaných redukčních činidel.....                  | 41        |
| 4.5.1     | Modifikované redukční činidlo A .....                            | 41        |
| 4.5.2     | Modifikované redukční činidlo B .....                            | 41        |
| 4.5.3     | Modifikované redukční činidlo C .....                            | 41        |
| <b>5.</b> | <b>ZÁVĚR.....</b>  | <b>42</b> |
| <b>6.</b> | <b>POUŽITÁ LITERATURA.....</b>                                   | <b>43</b> |
| <b>7.</b> | <b>SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>                            | <b>46</b> |

# 1. ÚVOD

Cementová pojiva jsou produkována v obrovském měřítku po celém světě a jsou nezbytnou a nenahraditelnou součástí současných technologií, zejména ve stavebnictví. S rostoucími požadavky na bezpečnost a zdravotní nezávadnost práce s cementovými pojivy Evropská unie zavádí stále přísnější normy. Pro problematiku této práce je nejvýznamnější normou limit omezující maximální přípustné množství šestimocného chromu v komerčně prodáváných cementových pojivech určených pro nestrojové zpracování na hodnotu  $\leq 0,0002\%$  vodorozpustného  $\text{Cr}^{6+}$  (vztaženo na hmotnost suchého cementu). Zejména z důvodu potencionálních zdravotních rizik spojených s obsahem  $\text{Cr}^{6+}$  (např. zvýšená citlivost pokožky, podráždění či alergické reakce).

Cement běžně produkový v cementárnách tuto EU normu ve většině případů nesplňuje a je tak nutné množství obsaženého šestimocného chromu snižovat přidavkem redukčních činidel. Mezi komerčně nejužívanější a ekonomicky nejvýhodnější redukční činidla patří sloučeniny na bázi síranu železnatého. Přídavek redukčních činidel k cementovým pojivům má však jistá úskalí. Jmenujme například potenciální ovlivnění vlastností cementových směsí (ovlivnění produktů a rychlosti hydratačních procesů, finálních pevností cementových past či změny zabarvení) a v neposlední řadě také vliv na cenu cementových pojiv.

Tato práce se zaměřuje na zkoumání redukčních činidel na bázi monohydrátu síranu železnatého (Monosal 30F). Zabývá se nejen studiem účinnosti těchto redukčních činidel, ale i vlivem doby skladování na redukční schopnosti a možnostmi eliminace nežádoucích změn redukčních schopností v čase užitím různých modifikátorů. Základní metodou pro stanovení koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  je zvolena UV-VIS spektrofotometrie za využití 1,5-difenyلكarbazidu jako indikátoru. Dále je pro studium ovlivnění vlastností cementových směsí přidavkem redukčního činidla používáno mechanické zkoušky pevnosti v tlaku (ve standardních intervalech 1, 7 a 28 dní). Jako doplňkových metod pro charakterizaci použitých materiálů je užíváno technik rentgenové difrakční analýzy (XRD), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) nebo laserové difrakční granulometrické analýzy.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

Kromě majoritních složek cementu jako jsou hlavní slínkové fáze obsahuje cement rovněž minoritní složky, mezi které patří i chrom. Chrom se nachází v cementu v oxidačních stavech III a VI. Je obecně známo, že šestimocný chrom je karcinogenní, toxický a pro člověka zdravotně škodlivý. Již při malém obsahu v cementových pojivech může způsobovat při manipulaci a zpracování bez příslušných ochranných pomůcek podráždění pokožky a vyvolávat alergické reakce.

Proto je dle výše zmíněné evropské normy stanoveno maximální přípustné množství  $\text{Cr}^{6+}$  obsažené v cementu. Při koncentraci šestimocného chromu vyšší než 2 ppm je nutno  $\text{Cr}^{6+}$  redukovat na zdravotně nezávadný  $\text{Cr}^{3+}$ . Pakliže je tak provedeno, musí být na obalu jasně definováno použité redukční činidlo a doba, po kterou je zaručena účinnost redukce. V případech, kde při zpracování cementu i následném užití nedochází ke styku s pokožkou je možno prodávat i cement, jež v hydratované formě obsahuje více než 2 ppm šestimocného chromu. [1, 2]

### 2.1 Cementová pojiva

Cement je práškové hydraulické pojivo anorganického původu, tvořené z jemně rozemletého slínku a dalších příměsí.

Po smíchání s vodou vytváří plastickou cementovou kaši, která následkem hydratačních reakcí a procesů tuhne a tvrdne. Takto vzniklá zatvrdlá kaše vyniká stálostí a pevností, nejen na vzduchu, ale i ve vodě.

#### 2.1.1 Rozdělení cementů

Cementy lze dělit do skupin dle různých kritérií – složení, hodnota počáteční pevnosti a hodnota pevnosti dosažená po 28 dnech.

- ***Dle pevnostních tříd:***

Existují 3 základní pevnostní třídy – 32,5; 42,5 a 52,5. Tato čísla vyjadřují minimální garantovanou pevnost v tlaku v MPa, testovanou po uplynutí 28 dní od vzniku cementové kaše.

- ***Dle počáteční pevnosti:***

Každá z pevnostních tříd se dále dělí na kategorii R („rapid“ – označující cementy s rychlým nástupem pevnosti – po 2 dnech musí dosáhnout pevnosti v tlaku min. 10 MPa) a N („normal“ – označující cementy s normálním nástupem pevnosti – po 7 dnech musí dosáhnout pevnosti minimálně 16 MPa).

- ***Dle složení:***

Cementy se dle složení dělí na 5 základních typů, v závislosti na použitých surovinách a jejich procentuálním zastoupení. Každý z těchto cementů má charakteristické vlastnosti a s tím spojené využití. Přehledné schéma dělení cementových pojiv poskytuje obr. 1. V průmyslovém měřítku jsou nejhojněji vyráběnými typy cementu CEM I a CEM II. [3]

| Druh | Název                                  | Označení | Slínek (K) | Struska (S) | Křem. úlet (D) | Pucolán      |           | Popílek       |              | Kalc. břídlíce (T) | Vápenec (L) | Doplň. složky |
|------|--|----------|------------|-------------|----------------|--------------|-----------|---------------|--------------|--------------------|-------------|---------------|
|      |  |          |            |             |                | Přírodní (P) | Prům. (Q) | Křemičitý (V) | Vápenatý (W) |                    |             |               |
| I    | Portlandský cement                     | I        | 95–100     | –           | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
| II   | Portlandský struskový cement           | II-A/S   | 80–94      | 6–20        | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-B/S   | 65–79      | 21–35       | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      | Portlandský cement s křemičitým úletem | II-A/D   | 90–94      | –           | 6–10           | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      | Portlandský pucolánový cement          | II-A/P   | 80–94      | –           | –              | 6–20         | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-B/P   | 65–79      | –           | –              | 21–35        | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-A/Q   | 80–94      | –           | –              | –            | 6–20      | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-B/Q   | 65–79      | –           | –              | –            | 21–35     | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      | Portlandský popílkový cement           | II-A/V   | 80–94      | –           | –              | –            | –         | 6–20          | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-B/V   | 65–79      | –           | –              | –            | –         | 21–35         | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-A/W   | 80–94      | –           | –              | –            | –         | –             | 6–20         | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | II-B/W   | 65–79      | –           | –              | –            | –         | –             | 21–35        | –                  | –           | 0–5           |
|      | Portlandský cement s kalc. břídlíci    | II-A/T   | 80–94      | –           | –              | –            | –         | –             | –            | 6–20               | –           | 0–5           |
|      |  | II-B/T   | 65–79      | –           | –              | –            | –         | –             | –            | 21–35              | –           | 0–5           |
|      | Portlandský cement s vápencem          | II-A/L   | 80–94      | –           | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | 6–20        | 0–5           |
|      |  | II-B/L   | 65–79      | –           | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | 21–35       | 0–5           |
|      | Portlandský směsný cement              | II-A/M   | 80–94      | 6–20        |                |              |           |               |              |                    |             | 0–5           |
|      |  | II-B/M   | 65–79      | 21–35       |                |              |           |               |              |                    |             | 0–5           |
| III  | Vysokopecní cement                     | III-A    | 35–64      | 36–65       | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | III-B    | 20–34      | 66–80       | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | III-C    | 5–19       | 81–95       | –              | –            | –         | –             | –            | –                  | –           | 0–5           |
| IV   | Pucolánový cement                      | IV-A     | 65–89      | –           | 11–35          |              |           |               | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | IV-B     | 45–64      | –           | 36–55          |              |           |               | –            | –                  | –           | 0–5           |
| V    | Směsný cement                          | V-A      | 40–64      | 18–30       | –              | 18–30        |           |               | –            | –                  | –           | 0–5           |
|      |  | V-B      | 20–39      | 31–50       | –              | 31–50        |           |               | –            | –                  | –           | 0–5           |

Obr. 1: Schéma dělení cementových pojiv [3]

### 2.1.2 Výroba cementu

Existují čtyři hlavní způsoby výroby cementu: suchý, polosuchý, polomokrý a mokrý proces. Výběr výrobního procesu závisí na stavu výchozích surovin a podmínkách v dané lokalitě. Celý proces výroby cementu je schematicky přehledně zobrazen na obr. 2.

V Evropě je nejhojněji užíván a ekonomicky nejvýhodnější způsob suchý, pokrývající přibližně 90 % evropské produkce cementu. [4]

#### • Těžba surovin a jejich transport

Prvotní suroviny (vápenec, jíly) jsou obsaženy v horninách a získávají se důlní těžbou, nebo dalšími těžebními činnostmi, zahrnujícími bagrování či odstřely. Takto získané suroviny jsou naloženy na transportní prostředky (nakladače, dopravní pásy) a převezeny do drtírny.

#### • Prvotní úprava materiálu (drcení, předhomogenizace) a skladování

Lomový kámen je dodáván do drtičky, kde je rozmělněn na požadovanou velikost (cca 4 cm). Vzorkováním a následnou analýzou se stanoví složení vytěžené suroviny a dochází k tzv. předhomogenizaci, což je proces předběžného mísení různých druhů jílu, vápence a dalších

surovin. Takto připravená výchozí surovina je posléze uskladněna. Jednotlivé suroviny jsou skladovány odděleně ve skladovacích silech či zastřešených skladech. [5]

- ***Mletí surovin a homogenizace***

Ze skladovacích prostor jsou suroviny (včetně korekčních složek) dopravovány do mlýna pomocí článkového dopravníku. Suroviny se spolu v daných poměrech melou a mísí, aby došlo ke vzniku homogenní směsi o požadovaném chemickém složení. Díky tomu lze docílit ustáleného provozu pece a vysoké jakosti produktu. Pro suchý a polosuchý způsob výroby cementu se suroviny v mlýnu zároveň i suší (využití energie výstupních plynů z rotační pece nebo chladiče).

Jako mlecí systém se užívají převážně různé typy kulových mlýnů. Na výstupu z mlýna jsou umístěny třídiče, zajišťující rozdělení surovin přesně podle zadaných kritérií. Vzniklá zhomogenizovaná směs (surovinová moučka) je testována a posléze uskladněna pro následující proces výpalu. [4]

- ***Proces výpalu***

Proces přeměny surovinové moučky na slínek výpalem v peci, je z hlediska kvality slínku nejdůležitějším a ekonomicky nejnáročnějším krokem při výrobě cementu.

Jako paliva se v pecích využívají převážně konvenční paliva. Ta mohou být pevná (př. uhlí, petrolkoks, lignit), kapalná (mazut) a plynná (zemní plyn). Kromě klasických paliv se zejména z ekonomických důvodů v cementárnách spalují i odpadní produkty. Při volbě paliva je nutné uvažovat jeho vlivy na kvalitu slínku (vznik popela, zvýšení obsahu kovů, zvýšení obsahu nežádoucích oxidů – př. oxid fosforečný ze spalování kostní moučky a jiné).

Nejefektivnější technologií pro výpal se v současné době jeví užití rotační pece s cyklonovým výměníkem a předkalcinací. Surovinová moučka je nejprve předeřhřívána v cyklonovém výměníku na teplotu 850 °C (využití odpadních plynů). Během průchodu cyklonovým výměníkem se surovinová moučka dokonale vysuší a ještě před vstupem do rotační pece dosahuje proces kalcinace 75–90 %.

Rotační pec je ocelová roura (vnitřní část je obložena žáruvzdornou vyzdívkou) rozličných rozměrů (př. délka 100 m a průměr 6 m), mající sklon okolo 4 % (zajišťující samovolný posuv materiálu ve směru spádu) a vykonávající rotační pohyb kolem její osy, rychlostí 0,5–5 otáček za minutu. V rotační peci probíhá pálení při teplotách okolo 1 450 °C (mez slnutí) a dochází ke vzniku slínkových minerálů. Produktem výpalu v rotační peci je slínek (šedá zrna o průměru cca 3–4 cm). [4, 5]

- ***Chlazení***

Rychlé ochlazení slínku je nezbytné nejen kvůli snížení teploty slínku před dalším zpracováním, ale také kvůli stabilizaci silikátových fází v jejich reaktivních formách. Další význam chladiče tkví v rekuperaci energie a umožnění navracení části energie z výpalu zpět do výrobního procesu (př. předeřhřívání vzduchu).

V cementárnách se užívají hlavně roštové chladiče (proudění vzduchu přes systém roštů, na nichž je umístěný slínek) v malém měřítku pak planetové či rourové chladiče. [4, 6]

- ***Mletí***

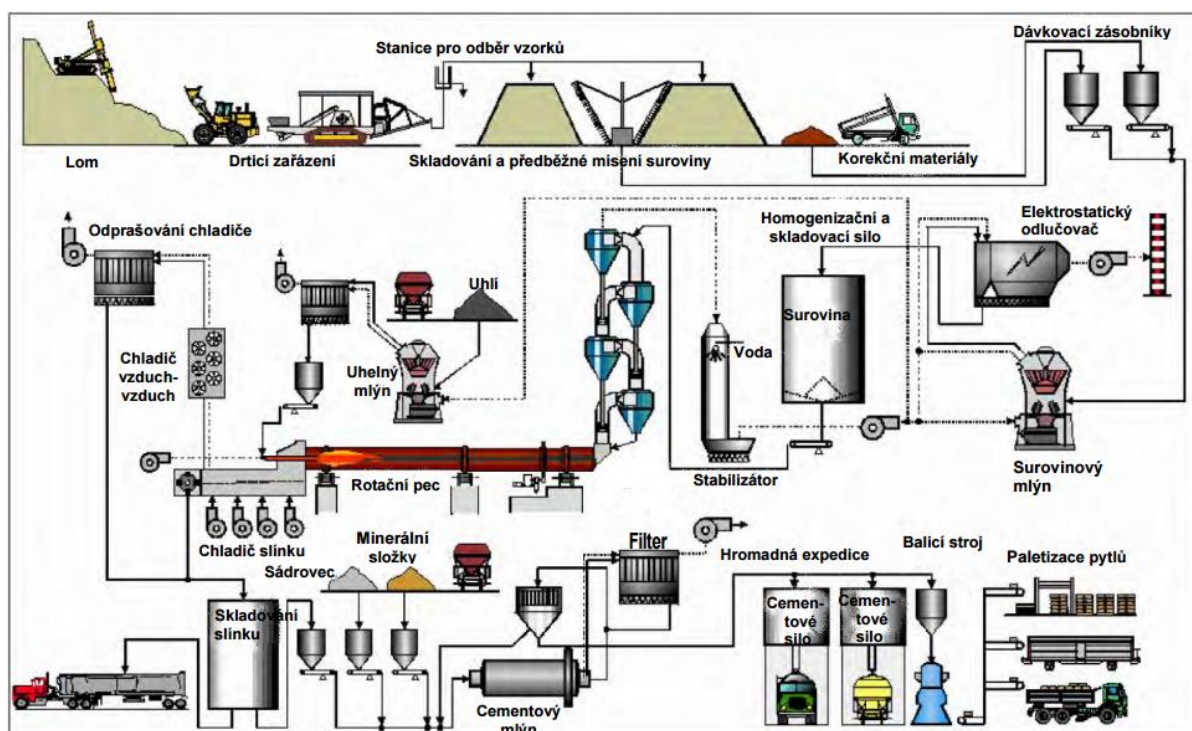
Ochlazený slínek se mísí a posléze mele s aditivy v přesně definovaných množstvích. V případě portlandského cementu se přidává pouze regulátor tuhnutí (sádrovec/anhydrit),

u směsných cementů se přidávají i další aditiva (struska, popílky, křemičitý úlet, atd.). Po mletí vzniká jemný prášek – cement.

Pro mletí se užívají horizontální a vertikální válcové mlýny, trubnaté mlýny nebo tlakové válcové mlýny. Hlavním cílem mletí je dosáhnout přesně definovaného granulometrického složení daného typu cementu. [4]

- **Balení a doprava**

Cement je po ukončení procesu mletí transportován pomocí pásového přepravníku do sila a následuje kontrola jakosti cementu. Vyhovující cement je uvolněn pro expedici. Cement se expeduje buď volně ložený, pomocí autocisteren, vlaků či lodí, nebo se balí do jednotlivých pytlů na pytlovací lince. [4, 5]



Obr. 2: Schéma procesu výroby cementu [4]

### 2.1.3 Portlandský slínek

Portlandský slínek je komplexní vícefázový materiál, vznikající výpalem homogenizované surovinové moučky, jehož vlastnosti závisí nejen na chemickém složení surovinové moučky, ale také na technologii výpalu a tím vzniklé mikrostruktuře. Dva slínky o stejném chemickém složení tak mohou mít následkem rozdílné mikrostruktury rozdílné vlastnosti.

Chemické složení portlandského slínku je dáno složením použité surovinové moučky, tvořené vhodným poměrem čtyř hlavních oxidů ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a dalších minoritních komponent ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , ...). [6]

- **Výroba slínku:**

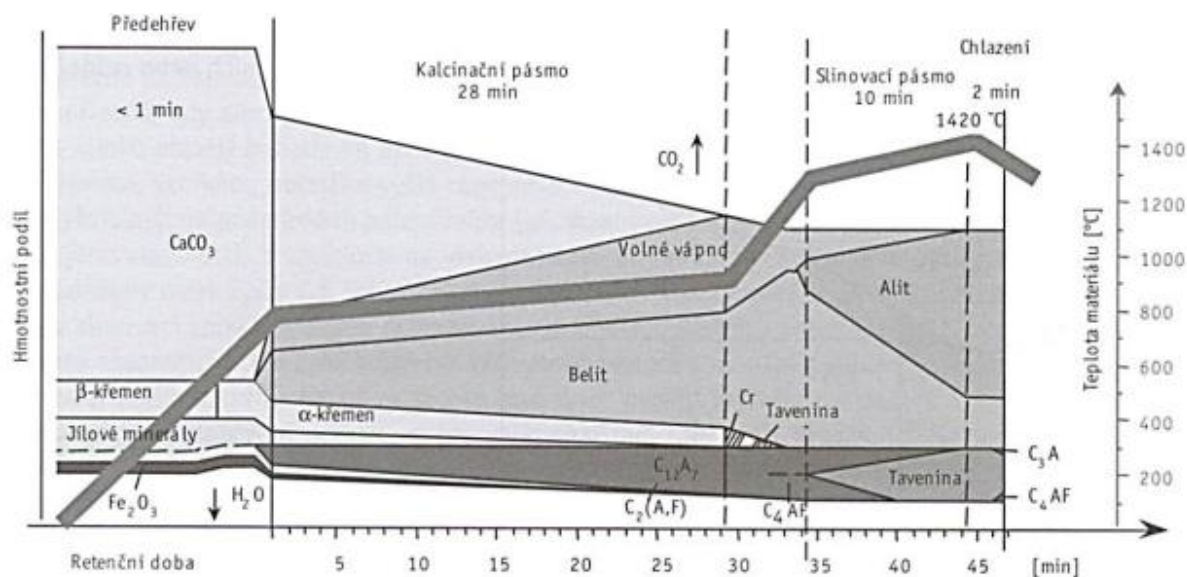
Primárním cílem výpalu surovinové moučky je přeměna zásaditého oxidu vápenatého a dalších zásaditých či kyselých oxidů na slínkové minerály. Proces výroby slínku může být rozdělen do 6 základních teplotních oblastí, doprovázených řadou chemických a fyzikálních

procesů. Přehled jednotlivých teplotních oblastí a procesů probíhajících během výpalu surovinové moučky poskytují tab. 1 a obr. 3. [7]

*Tab. 1: Charakteristika jednotlivých teplotních oblastí cementářské pece a v nich probíhajících základních procesů [7]*

| <b>Teplotní zóny</b> | <b>Teplotní rozmezí [°C]</b> | <b>Charakteristické procesy</b>                                       | <b>Vznikající látky</b>   |
|----------------------|------------------------------|---|---|
| 1.                   | < 200                        | Odstraňování mechanicky vázané vody/vlhkosti (sušení).                |   |
| 2.                   | 200–800                      | Předeheřívání surovin, dehydratace (odstranění chemicky vázané vody). | 500–600 °C – přeměna kaolinu na metakaolin.<br>550–600 °C – vznik pevné fáze CA (při teplotách nad 900 °C přechází na C <sub>3</sub> A) a C <sub>2</sub> S.       |
| 3.                   | 800–1 100                    | Dekarbonatace.  | 800–900 °C – vznik CF a C <sub>2</sub> F (při teplotách nad 1 100 °C přechod na C <sub>4</sub> AF).<br>Vznik příslušných oxidů – př. CaO, MgO a CO <sub>2</sub> . |
| 4.                   | 1 100–1 300                  | Exotermické reakce.   | Vznik a tvorba většiny slínekových fází – C <sub>3</sub> A, C <sub>2</sub> S, C <sub>4</sub> AF.  |
| 5.                   | 1 300–1 450                  | Slinovací pásmo; konec reakcí v pevné fázi.                           | Vznik C <sub>3</sub> S a směsi taveniny a pevné fáze.   |
| 6.                   | –                            | Prudké ochlazení.   |   |

Teploty vzniku jednotlivých slínekových fází se liší, následkem rozdílné čistoty a složení výchozích surovin. Obecně však platí, že nejprve dochází ke vzniku metastabilních fází (CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CF a C<sub>2</sub>F), které se posléze při zvyšující se teplotě transformují na typické slínekové minerály (C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, ...).



Obr. 3: Schéma procesů probíhajících při výrobě slínku v cementářské peci [6]

- **Mineralogické složení:**

Portlandský slínek je tvořen čtyřmi základními slínkovými minerály. Slínek je tvořen dvěma krystalickými silikátovými fázemi ( $C_3S$  a  $C_2S$ ) a dalšími intersticiálními fázemi (zejména  $C_3A$  a  $C_4AF$ ). Ve slínku jsou dále přítomny i nečistoty ( $CaO$ ,  $MgO$ , sírany alkalických kovů), zabudované do hlavních slínkových fází. Výsledná struktura slínku závisí na použitých surovinách, technologii výpalu, použitém palivu, rychlosti chlazení a dalších faktorech.

Složení slínku je analyzováno pomocí sofistikovaných analytických metod, jako jsou rentgenová difrakční analýza (XRD) a elektronová či optická mikroskopie. [5, 8]

Tab. 2: Základní mineralogické složení slínku [7]

| Vzorec                             | Označení | Silikátový název         | Název minerálu | Obsah ve slínku [%] |
|------------------------------------|----------|--------------------------|----------------|---------------------|
| $3CaO \cdot SiO_2$                 | $C_3S$   | trikalciumsilikát        | alit           | 45–80               |
| $2CaO \cdot SiO_2$                 | $C_2S$   | dikalciumsilikát         | belit          | 5–32                |
| $3CaO \cdot Al_2O_3$               | $C_3A$   | trikalciumaluminát       | celit          | 4–16                |
| $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | $C_4AF$  | tetrakalciumaluminoforit | brownmillerit  | 3–12                |

### Hlavní složky:

- **$C_3S$  – trikalciumsilikát**

Alit je hlavní složkou slínku, tvořící 45–80 % jeho obsahu. Alit se může vyskytovat v závislosti na teplotě v sedmi polymorfních modifikacích. V teplotním rozmezí 620–650 °C existují 3 triklinické modifikace, následované 3 monoklinickými při teplotách 980–1 060 °C a při teplotách nad 1 070 °C existující romboedrickou modifikací. Většina přeměn polymorfních modifikací je vratných.

Při výrobě cementu se alit nachází v romboedrické modifikaci, umožňující vázat rozličné ionty (Mg, Al, Fe, atd.). Následkem procesu rychlého chlazení ztrácí svoji stabilitu a přechází na jiné modifikace (zpravidla monoklinickou).

Alit ovlivňuje rychlost hydratace, tuhnutí a tvrdnutí cementu, ale také množství uvolněného hydratačního tepla. Růst pevnosti díky trikalciumsilikátu nastává rychle, je proto odpovědný zejména za krátkodobou pevnost. Nárůst pevnosti po delším čase již není tak významný. [8]

- ***C<sub>2</sub>S – dikalciumsilikát***

Belit tvoří 5–32 % obsahu slínku a vyskytuje se ve čtyřech základních polymorfních modifikacích, označených  $\alpha$ ,  $\alpha'$  ( $\alpha'_h$  a  $\alpha'_l$ ),  $\beta$  a  $\gamma$ . Gama modifikace nevykazuje hydraulickou aktivitu, její přítomnost je proto nežádoucí. Naopak rychlým ochlazením vznikající, ionty stabilizovaná,  $\alpha$  modifikace (vznikající při teplotách nad 1 160 °C) vykazuje ze všech polymorfních modifikací C<sub>2</sub>S nejvyšší hodnoty pevnosti.

V cementu je nejvíce zastoupena  $\beta$  modifikace. Dikalciumsilikát je odpovědný zejména za dlouhodobou pevnost. Růst pevnosti zpočátku není nikterak významný a v delších časových intervalech způsobuje vyšší pevnost než trikalciumsilikát. Zároveň belit díky pomalejší hydrataci vykazuje nižší vývin hydratačního tepla. [7, 8]

- ***C<sub>3</sub>A – trikalciumaluminát***

Celit tvoří 4–16 % obsahu slínku, krystalizuje v kubické soustavě a ve své struktuře má zabudovaný jistý podíl iontů (Na, Fe, Mg, Si, ...). Trikalciumaluminát nevykazuje polymorfní modifikace.

Trikalciumaluminát vykazuje ze všech slínkových minerálů nejvyšší hydraulickou aktivitu reaguje tedy velmi ochotně s vodou, dochází tak k rychlému tuhnutí, tvrdnutí a uvolňování značného množství hydratačního tepla. [7]

- ***C<sub>4</sub>AF – tetrakalciumaluminofेरित***

Jedná se o pevný roztok hypotetických složek C<sub>2</sub>A a C<sub>2</sub>F, zaujímající 3–12 % obsahu slínku. Tetrakalciumaluminofेरित vytváří spolu s C<sub>3</sub>A sklovitou fází mezi krystaly C<sub>3</sub>S a C<sub>2</sub>S, nebo jejich shluky. [7]

#### **Minoritní složky:**

- ***CaO – oxid vápenatý [volné („mrtvé“) vápno]***

V dobře vypáleném slínku by obsah neměl překročit 1 %. S rostoucím obsahem (3–4 %) může způsobit objemové změny, nebo nerovnoměrné rozpínání cementu v průběhu tuhnutí, následkem opožděné hydratace oxidu vápenatého. [7]

- ***MgO – oxid hořečnatý***

Je v komerčním slínku obsažen v několika formách (volný – ve formě minerálu periklasu, součást pevných roztoků v aluminofेरितové fázi, nebo součást sklovité fáze). S rostoucím obsahem MgO a velikostí jeho částic se zvyšuje riziko pozdní hydratace a tím způsobených objemových změn. [7]

### 2.1.4 Hydratace cementu

Je chemický a fyzikální proces, při kterém molekuly vody vstupují do struktury sloučeniny. V případě hydratace cementu se jedná o proces reakce cementové směsi s vodou, doprovázený uvolňováním hydratačního tepla a přeměnou bezvodých slínekových nerostů, obsažených v cementu, na hydratované fáze kalciumhydrosilikátů a kalciumhydroaluminátů.

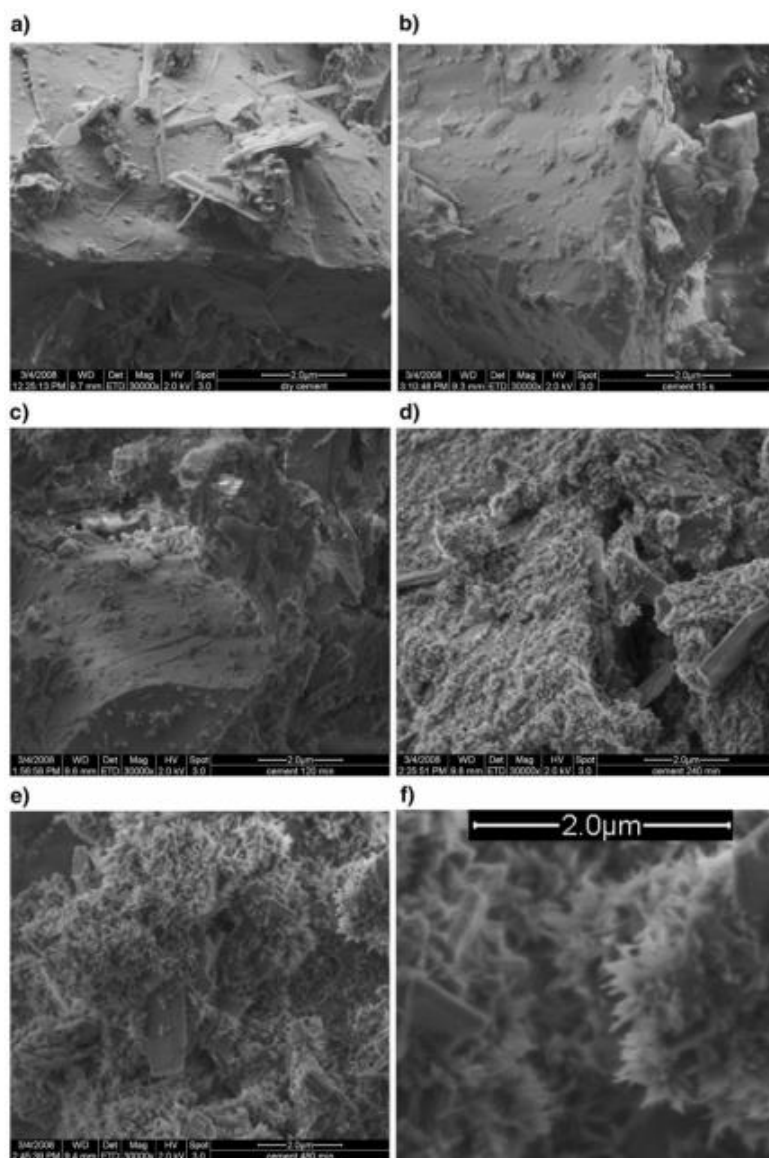
Rychlost hydratace roste pro hlavní slínekové fáze následovně:  $C_2S < C_4AF < C_3S < C_3A$ . Ke zpomalení hydratačního procesu se užívají regulátory tuhnutí, naopak urychlení hydratačního procesu lze docílit vyšší jemností mletí, nebo zvýšením teploty. [7, 8]

Jednotlivé fáze hydratačního procesu portlandského cementu jsou popsány v tab. 3 a snímky jednotlivých fází na obr. 4.

Tab. 3: Fáze hydratačního procesu portlandského cementu [7]

| Fáze reakce                                     |   | Chemické procesy   | Fyzikální procesy   | Mechanické vlastnosti  |
|---|---|--|---|--|
| I.  | <b>Předindukční perioda</b><br>(první minuty) | Rychlé rozpouštění alkalických síranů a aluminátů. Počáteční hydratace $C_3S$ . Vznik ettringitu (trisulfátu). | Vysoká rychlost uvolňování hydratačního tepla.  | Ovlivnění procesu tuhnutí.   |
|   | <b>Indukční perioda</b><br>(první hodiny)     | Úbytek silikátů. Tvorba nukleí CH a C-S-H. Pokračuje růst ettringitu.  | Tvorba produktů počáteční hydratace. Pozvolný nárůst viskozity. Nízká rychlost uvolňování hydratačního tepla.                       | Vznikající primární a sekundární ettringit ovlivňuje pevnost.  |
| <b>II. Urychlující stupeň</b><br>(3–12 hodin)   |   | Rychlá reakce $C_3S$ za vzniku CH a C-S-H.   | Následkem rychlé tvorby C-S-H gelu, vedoucí k finální struktuře, dochází ke snižování pórovitosti. Rychlý vývin hydratačního tepla. | Přechod z plastické konzistence na pevnou. Vznik počátečních pevností.                                   |
| <b>III. Konečný stupeň</b><br>(12 a více hodin) |   | Vznik fází CH a C-S-H řízený difuzí. Přeměna primárního ettringitu na monosulfát. Výrazná hydratace $C_2S$ .   | Snížení vývinu tepla. Snižování pórovitosti. Vývoj pevné struktury.   | Postupný nárůst pevnosti. Pórovitost a struktura hydratovaného systému určuje finální vlastnosti betonu. |



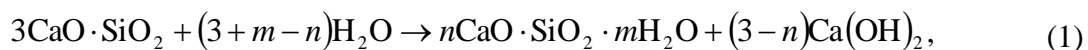


Obr. 4: Schéma fází hydratačního procesu cementu (získané snímkováním na SEM) – a) zachycuje povrch nehydratované částice, b) povrch hydratované částice po 15 s, c) povrch hydratované částice po 120 min, d) povrch hydratované částice po 240 min, e) povrch hydratované částice po 480 min, f) povrch hydratované částice po 480 min při vyšším přiblížení [9]

#### • Hydratace $C_3S$

Trikalciumsilikát je nejvíce zastoupenou a tudíž, z hlediska uvolňování hydratačního tepla, dosažených pevností a výskytu doprovodných jevů jako je např. smršťování, nejdůležitější složkou cementu.

Hydratace  $C_3S$  probíhá rychleji než v případě  $C_2S$  a rovněž dochází ke vzniku vyššího množství portlanditu (CH), jelikož  $C_3S$  obsahuje vyšší podíl vápníku. Hydrataci alitu popisuje rovnice:

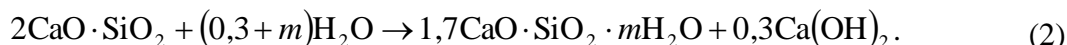


parametry  $m$  a  $n$  jsou užívány z důvodu variability chemického složení. Hlavním hydratačním produktem  $C_3S$  je C-S-H gel, o variabilním chemickém složení. Jako druhý produkt vzniká

portlandit, který nepřispívá k vývoji pevnosti (ploché krystaly – nemají vláknitou morfologii), ale umožňuje výrobu pucolánových a struskových cementů (vznik sekundárního C-S-H gelu snižujícího porozitu) a slouží jako protikoroze ochrana ocelových výztuží v betonech (zvyšování pH vedoucí k pasivaci výztuže). [3, 8]

- **Hydratace  $\beta$ -C<sub>2</sub>S**

Dikalciumsilikát je druhou nejvíce zastoupenou složkou cementu, hydratující se nejpomaleji ze všech slínkových fází (pomalé uvolňování hydratačního tepla, nositel dlouhodobé pevnosti). Rychlost hydratace belitu může být ovlivněna jemností mletí, teplotou či poměrem vody a cementu. Hydrataci belitu popisuje následující rovnice:

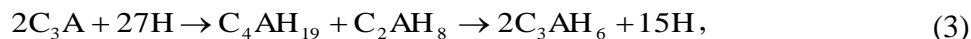


Reakční produkty jsou analogické jako v případě hydratace trikalciumsilikátu, tedy C-S-H gel a portlandit. [3, 8]

- **Hydratace C<sub>3</sub>A**

Bez přídavku regulátoru tuhnutí (sádrovec, CH) dochází k velmi rychlé reakci C<sub>3</sub>A s vodou, kterou doprovází vznik tzv. kalcium-aluminát-hydrátu (C-A-H), představujícího širokou škálu rozličných, chemicky neuniformních a nestabilních, kalciumaluminátů (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>), postupně přecházejících na C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>.

Vznik těchto látek je doprovázen velmi rychlým procesem tuhnutí (obtíže při zpracování betonu) a z důvodu jejich lupínkového charakteru velmi nízkým vývojem pevností. Tyto nežádoucí jevy jsou eliminovány přídavkem sádrovce. Reakci v nepřítomnosti sádrovce lze vyjádřit rovnicí:



Následkem přídavku sádrovce dochází ke zpomalení hydratačního procesu, způsobeného vznikem ochranné vrstvy, tvořené primárním ettringitem-trisulfátem. Reakci C<sub>3</sub>A s vodou v přítomnosti sádrovce vystihuje rovnice:



Po spotřebování veškerého přidaného sádrovce nastává proces vzniku sekundárního ettringitu, doprovázený uvolněním druhé vlny hydratačního tepla. Reakci vzniku ettringitu-monosulfátu, způsobenou reakcí C<sub>3</sub>A s ettringitem-trisulfátem popisuje rovnice:



Existuje několik teorií, vysvětlujících funkci ettringitu při zpomalení hydratačního procesu. Základem většiny z nich je vznik malých jehliček ettringitu na povrchu C<sub>3</sub>A, omezujících kontakt s vodou. Mechanismus tohoto bránění je vysvětlován různě, převládají teorie adsorpčních mechanismů nebo vznik osmotické membrány. [3, 8]

- **Hydratace C<sub>4</sub>AF**

Reaktivita C<sub>4</sub>AF závisí na obsaženém poměru Al : Fe. S rostoucím obsahem železa klesá rychlost hydratace. Stejně jako v případě C<sub>3</sub>A, v nepřítomnosti regulátoru tuhnutí, dochází ke vzniku C-A-F-H o rozličném složení. A analogicky jako v případě C<sub>3</sub>A je hydratační proces zpomalován za přítomnosti regulátoru tuhnutí přítomným ettringitem. [8]

## 2.2 Chrom a jeho vlastnosti

Vlastnosti chromu jsou silně závislé na pH a oxidačním stavu. Chrom může nabývat oxidačních stavů od -II do +VI, přičemž nejčastěji vyskytujícími se oxidačními stavy jsou  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . Zatímco sloučeniny trojmocného chromu jsou poměrně stálé, šestimocný chrom je silným oxidačním činidlem, zvláště pak v kyselém prostředí. Redoxní rovnice popisující oxidační schopnosti  $\text{Cr}^{6+}$ , včetně hodnoty redoxního potenciálu:



Sloučeniny chromité jsou ve vodě nerozpustné, avšak sloučeniny obsahující šestimocný chrom jsou ve vodě dobře rozpustné. [10]

### 2.2.1 Biologické účinky a toxicita

V závislosti na oxidačním stavu se významně liší účinky chromu na živé systémy. Trojmocný chrom je pro člověka v malých dávkách esenciální a je nezbytnou součástí vyvážené stravy (doporučená denní dávka v případě dospělého jedince činí 50–200  $\mu\text{g}$ ). Mezi zdroje  $\text{Cr}^{3+}$  z potravy patří například brokolice, játra, kvasnice nebo cereálie. Jeho význam je úzce spjat s metabolismem glukózy a lipidů, příkladem může být molekula GTF (faktor tolerance glukózy), kde  $\text{Cr}^{3+}$  působí jako aktivní složka., sloužící k udržení normální hladiny glukózy v těle. Dále je trojmocný chrom v těle využíván pro snižování hladiny cholesterolu v krvi (napomáhá snižovat koncentraci lipoproteinů).

Šestimocný chrom je naopak vysoce toxický, karcinogenní a mutagenní, může tak způsobovat vážná či smrtelná poškození zdraví. K expozici  $\text{Cr}^{6+}$  na člověka může docházet při užívání kontaminované podzemní/povrchové vody, nebo při práci s chromem, jeho sloučeninami a předměty obsahujícími tyto sloučeniny. [11, 12, 13]

### 2.2.2 Metody stanovení chromu

Existuje celá řada technik na stanovení obsahu chromu. Vhodnou metodu je nutno vybírat dle obsahu chromu, který chceme stanovit (limit detekce dané techniky) a množství dostupného vzorku. Dále je při volbě techniky potřeba uvážit možný výskyt rušivých elementů, znemožňujících přesná stanovení (např. Cu, Fe a další) a schopnost dané metody tyto vlivy eliminovat, např. užitím maskovacích činidel (EDTA, ...). Při stanovení chromu je nutno rozlišovat metody schopné stanovit celkový obsah chromu a metody detekující samostatně některý z  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  iontů.

Mezi nejhojněji užívané metody stanovení  $\text{Cr}^{6+}$  patří UV-VIS spektrofotometrie a různé typy atomové absorpční spektrometrie (plamenová absorpční spektrometrie (FAAS), atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS)). Další metody, jako chemiluminescenční, volumetrické a komplexometrické titrace či různé tandemové techniky, mají menší význam. Vzhledem k tématu a rozsahu této práce bude v rámci experimentální části přiblížena pouze metoda UV-VIS spektrofotometrie. [14]

## 2.3 Šestimocný chrom v cementových pojivech

### 2.3.1 Původci výskytu chromu v cementových pojivech

- **Suroviny:**

Prvotní suroviny (např. vápenec, sádrovec) mohou obsahovat stopy chromu, jelikož se jedná o prvek běžně zastoupený v zemské kůře. Dalšími zdroji jsou přidávané látky, jmenujme vysokopecní strusku, popílky, bauxit, slévárenský písek a další. Př. surovin a jim příslušejících hodnot celkové koncentrace chromu – vápenec (2–20 ppm), jíly (50–200 ppm), popílky (200–250 ppm) či bauxit (200–1100 ppm).

- **Palivo:**

Kromě klasických paliv jako je uhlí nebo koks se v současné době cementárny z ekonomických důvodů uchylují k využívání paliv alternativních, respektive odpadních produktů z dalších průmyslových odvětví. Jmenujme například spalování kostní moučky, nebo z hlediska obsahu chromu významné spalování pneumatik (kompozity s ocelovou výztuží).

- **Žáruvzdorné vyzdívky:**

Žáruvzdorné vyzdívky na bázi hořčíku a chromu jsou užívány i při stavbách rotačních pecí. V současné době je snaha tyto materiály nahrazovat, ve starších cementárnách je však nalézáme. Během výpalu slínku v pecích z chrom-magnezitových cihel může docházet k uvolňování chromu. A to následkem působení slínku, proudu horkého vzduchu a alkalického prostředí, které v rotační peci panuje. Takto uvolněný  $\text{Cr}^{3+}$  se následně ještě v rotační peci oxiduje do nežádoucího šestimocného stavu.

- **Mlecí a drtící prvky:**

Problém s uvolňováním chromu do slínku nastává v případě, že mlýny nebo drtící koule jsou vyrobeny z chromované oceli. V důsledku mletí pak dochází ke vzniku otěrů a uvolňování chromu do slínku. V současnosti je snaha využívat na výrobu mlecích elementů alternativní materiály a omezit tak užití chromované oceli. [1, 15]

### 2.3.2 Vznik šestimocného chromu v cementových pojivech

Hlavní fází výrobního procesu cementu, při které dochází k přeměně  $\text{Cr}^{3+}$  na  $\text{Cr}^{6+}$  je proces slinutí v rotační peci. V malém měřítku může šestimocný chrom vznikat i při fázi finálního mletí. Vznik šestimocného chromu z trojmocného v peci je podmíněn přítomností oxidativního prostředí, množstvím vháněného kyslíku, přítomnými surovinami a pH panujícím uvnitř pece.

Proces vzniku šestimocného chromu je analogický jako při výrobě chromanu sodného (výroba v rotační peci při 1200°C výpalem oxidu chromitého s uhličitánem sodným za přístupu kyslíku). Vhodné termodynamické podmínky pro oxidaci  $\text{Cr}^{3+}$  vznikají i během mletí (vysoké pH, proudění vzduchu, vlhkost vznikající dehydratací sádry, ...). [1, 15]

### 2.3.3 Přídavek redukčních činidel během výrobního procesu

Místa přidavku redukčních činidel se liší v závislosti na použitém redukčním činidlu. Vhodné pozice jsou například: přídavek do cementářského slínku (před nebo během mletí), přídavek k aditivům do cementu, přídavek do cementového prášku během transportu do skladovacího zařízení, nebo v případě suspenzí – vmíšení do horkého slínku tak, aby došlo k odpaření použitého rozpouštědla. [16]

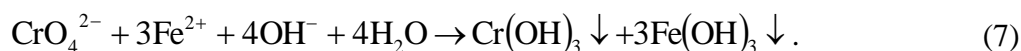
### 2.3.4 Redukční činidla na redukci šestimocného chromu

Redoxní schopnosti páru  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$  jsou silně závislé na pH prostředí. V cementových pojivech se pH pohybuje v alkalické oblasti, tudíž redukční činidla účinná v kyselém prostředí zde nenacházejí uplatnění. [15]

Výčet několika užívaných redukčních činidel je poskytnut níže. Výběr vhodného redukčního činidla závisí na množství přítomného  $\text{Cr}^{6+}$ , typu produkovaného cementu, jeho užití, době skladování a řadě dalších faktorů.

- ***$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – heptahydrát síranu železnatého:***

Jedná se o nejčastěji užívané činidlo pro redukci šestimocného chromu v cementových pojivech. Výhodou je jeho snadná dostupnost (nízká cena), dobrá rozpustnost ve vodě a vysoká rychlost oxidace vodného roztoku železnatých iontů za vysokých teplot, umocněná přítomností alkalického prostředí, panujícího při přípravě cementových pojiv. Redukce železnatými ionty v bazickém prostředí probíhá dle rovnice:



Nevýhodou heptahydrátu síranu železnatého je citlivost ke snížení redukčních schopností s klesající teplotou, zvyšující se vlhkostí (samovolná oxidace železnatých iontů na ionty železité) a dobou skladování. Redukční účinky zůstávají při skladování za vhodných podmínek (sucho, teplo, atd.) po dobu cca 3 měsíců nezměněny, což se jeví jako dostatečný čas pro zpracování cementového pojiva bez ztráty jeho optimálních vlastností.

Účinnost tohoto redukčního činidla je silně závislá na stechiometrickém poměru přidaných  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a iontů  $\text{Cr}^{6+}$ , které je nutno zredukovat. Zelená skalice je korozivním činidlem a v dlouhodobém časovém intervalu může způsobovat korozi mlécích a skladovacích zařízení v cementárnách. [2, 15, 17]

- ***$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – monohydrát síranu železnatého:***

Je dobrým a levným redukčním činidlem, vyráběným kalcinací zelené skalice v elektrických pecích (nevýhodou je částečná oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ ). Vlastnosti jsou velmi podobné heptahydrátu síranu železnatého, jen monohydrát síranu železnatého vykazuje při 30 a více denním skladování nižší úbytek účinnosti. Nárůst pevnosti cementových pojiv obsahujících  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  je pomalejší než v případě přidavku zelené skalice, ale konečná pevnost dosahuje nepatrně vyšších hodnot.

Stejně jako v případě zelené skalice je účinnost závislá na stechiometrickém poměru  $\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}^{6+}$ . Obvykle se monohydrát síranu železnatého používá u cementů s nižším obsahem šestimocného chromu. [2, 17]

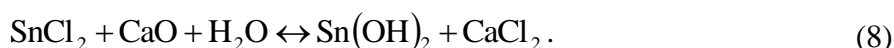
- ***FeS – sulfid železnatý:***

Redukční schopnosti sulfidu železnatého jsou založeny na přítomnosti  $\text{Fe}^{2+}$  (analogicky jako u hydrátů síranu železnatého) a na obsahu  $\text{S}^{2-}$ , který rovněž vykazuje redukční potenciál. Respektive redukce  $\text{Cr}^{6+}$  je podmíněna vzájemnou reakcí železnatých a hydrosulfidových iontů v roztoku. K redukci se využívá suspenze sulfidu železnatého, s nejvyšší účinností v rozmezí pH 5–8, při koncentracích chromanových iontů 50–5 000  $\mu\text{M}$ .

Mechanismus redukce je založen na vzniku pevné fáze o pravděpodobném složení vyjádřeném vzorcem  $[\text{Cr}_{0,75}, \text{Fe}_{0,25}](\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , což eliminuje riziko zpětné reoxidace chromitých iontů. V současné době mají mezi redukčními činidly obsahujícími železnaté ionty dominantní postavení hydráty síranu železnatého a průmyslový význam sulfidu železnatého je proto zanedbatelný. [18]

- ***$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – dihydrát chloridu cínatého:***

Na základě provedených studií a experimentů se redukční činidla na bázi chloridu cínatého jeví jako velmi efektivní. Redukční vlastnosti  $\text{Sn}^{2+}$  v alkalickém prostředí jsou založeny na vzniku hydroxidu cínatého s vysokým redukčním potenciálem. Vznik hydroxidu cínatého popisuje rovnice:



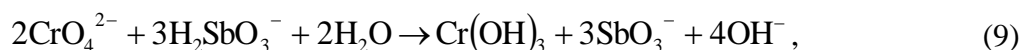
Další výhodou oproti železnatým redukčním činidlům je, že dihydrát chloridu cínatého nezanechává barevné stopy na finálním betonu a umožňuje dlouhodobější skladování bez ztráty účinnosti redukčního činidla. Při užití dochází ke snížení krátkodobých pevností, po uplynutí 7 dnů však pozorujeme spíše pozitivní vliv na konečnou pevnost. Nevýhodou je relativně vysoká cena, špatná rozpustnost a v neposlední míře také zdravotní rizika spojená s užíváním chloridu cínatého v cementových pojivech. [2, 19]

- ***$\text{SnSO}_4$  – síran cínatý:***

Jedná se o redukční činidlo mající při nízkých dávkách vyšší efektivitu než síran železnatý. Výhodou proti  $\text{FeSO}_4$  je i možnost dlouhodobějšího skladování bez ztráty účinnosti. Ke zpomalení hydratace cementu a snížení pevnosti dochází jen při vyšším obsahu (nad 1 % w/w). Nevýhodou jsou stejně jako v případě chloridu cínatého vysoká cena a potenciální zdravotní rizika. [20]

- ***$\text{H}_3\text{SbO}_3$  – kyselina trihydrogenantimonitá:***

Je silným a účinným redukčním činidlem díky hodnotě standartního redoxního potenciálu páru  $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$  v alkalickém prostředí, které při výrobě cementu nacházíme. V alkalickém prostředí je kyselina trihydrogenantimonitá schopná redukovat šestimocný chrom dle rovnice:



Výhodou proti hydrátům síranu železnatého jsou slabší kyselé vlastnosti a dobrá stabilita antimonitého kationu, neovlivněná přítomností volného vápna. Neztrácí tak svoji redukční účinnost ani během mletí, ani během dlouhodobého skladování i v případech cementu obsahujícího vyšší podíl volného vápna a o vyšší vlhkosti. Redukční schopnosti jsou zachovány déle než jeden rok. [15]

- **Manganaté sloučeniny:**

K efektivní redukci šestimocného chromu se využívá i řada manganatých sloučenin. Jmenujme manganaté soli minerálních (kyselina sírová, hydrosírová, chlorovodíková a další) i organických kyselin (kyselina octová, mléčná, atd.). Dominantní postavení má komerčně snadno dostupný síran manganatý.

Výhodou manganatých sloučenin je stálost, vysoká tepelná odolnost (vyšší než v případě  $\text{Fe}^{2+}$  sloučenin) a snadné mletí na malé částice, což usnadňuje vznik homogenní distribuce částic v cementových pojivech. A tím dané rozličné variace přidavku redukčního činidla během výrobního procesu cementu. Byla rovněž pozorována i závislost účinku manganatých redukčních činidel v závislosti na velikosti jejich částic (vyšší účinnost redukce při menší zrnitosti částic). Již v malých dávkách se jedná o velmi efektivní činidlo. [16]

### 2.3.5 Alternativní možnosti eliminace $\text{Cr}^{6+}$

- **Lignin:**

Pevný lignin, získávaný jako odpadní produkt z papírenského průmyslu, je zajímavou alternativou za klasická redukční činidla. Jedná se o levný materiál ze snadno obnovitelných zdrojů, jehož užití je environmentálně přínosné.

Lignin je přírodní biopolymer, běžná složka dřevin, tvořící cca 20–30 % obsahu tvrdého dřeva. Lignin obsahuje řadu funkčních skupin (karbonylová, methoxy-, ...), sloužících jako adsorpční složky. Pro své adsorpční schopnosti je lignin užíván při odstraňování iontů těžkých kovů z odpadních vod. Nevýhodou užití ligninu při odstraňování  $\text{Cr}^{6+}$  z cementu je, proti klasickým redukčním činidlům jako např. zelená skalice, nutnost přidání velkého množství této suroviny. Což jej předurčuje pro užití na cementová pojiva s malým obsahem šestimocného chromu.

Mechanismus odstraňování nežádoucího  $\text{Cr}^{6+}$  není zcela objasněn, pravděpodobnější je adsorpční charakter než charakter redukční. Dle provedených studií má přidavek pevného ligninu význam nejen při odstraňování  $\text{Cr}^{6+}$ , ale za určitých podmínek má i pozitivní efekt na pevnost betonu (CEM IV). Potenciál nalézáme v kombinaci klasických redukčních činidel a pevného ligninu (např. směs  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a ligninu v poměru 1 : 3). [2]

- **Zeolity**

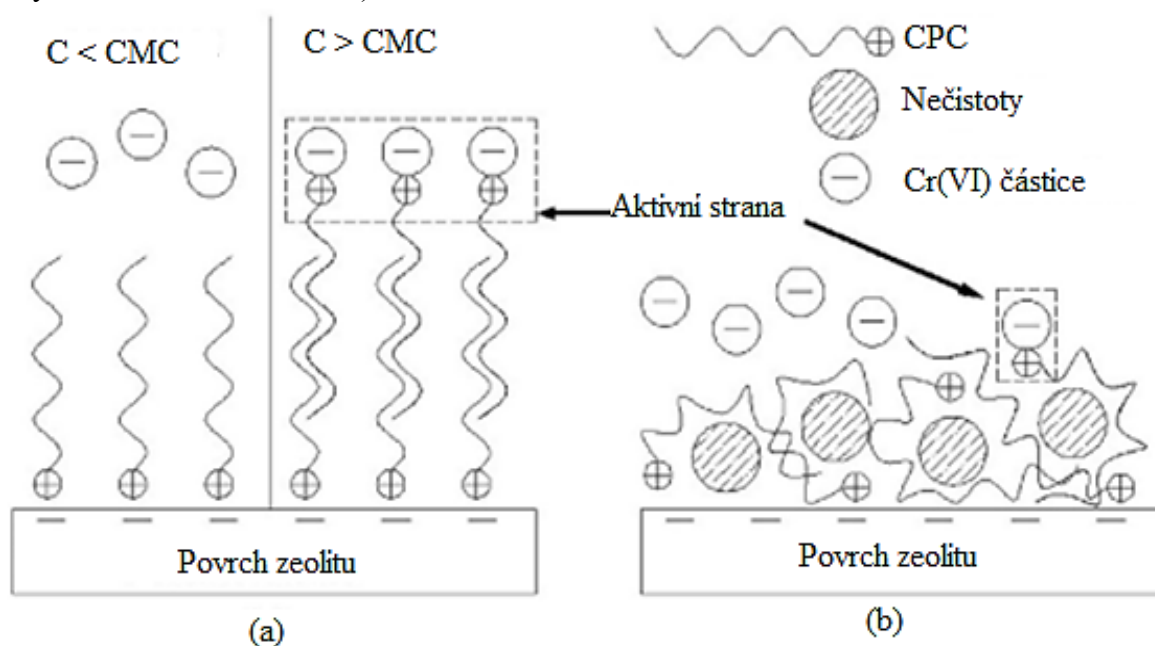
Přírodní zeolity jsou hlinitokřemičité minerály tetraedrické, mikroporézní struktury. Zeolity mají velmi dobré adsorpční a katalytické vlastnosti, jsou dobrými iontoměniči a mohou sloužit jako molekulová síta.

Izomorfní substituce hlinitých iontů za křemičité způsobuje, že přírodní zeolity navenek vykazují negativní náboj, který umožňuje iontovou výměnu, či adsorpci kladně nabitých iontů. Této vlastnosti se využívá při modifikacích přírodních zeolitů pomocí povrchově aktivních látek (interakce s povrchem zeolitu – iontová výměna a hydrofobní interakce) tak, aby bylo možné na povrch zeolitů vázat i anionty. Mezi kationtové PAL, patří zejména organické látky, jmenujme hexadecyltrimethylamonium bromid (HDTMA), hexamethylendiamin (HMDA), či cetylpyridinium chlorid (CPC). Vnější povrch modifikovaného zeolitu tak získává kladný náboj a umožňuje vázat anionty (v případě

chromu  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Tento popis vystihuje obr. 5. Adsorpce je řízena Langmuirovou izotermou a je ovlivňována řadou faktorů – pH, teplota, iontová síla roztoku a velikostí částic.

Výhodou zeolitů je poměrně nízká cena, dobrá dostupnost (výskyt v přírodě i možnost syntézy) a účinnost adsorpce kationtů (po modifikaci PAL i aniontů). Uplatnění zeolity nacházejí při čištění odpadních vod kontaminovaných těžkými kovy. Pro uplatnění v průmyslu výroby cementu a redukce nežádoucího  $\text{Cr}^{6+}$  je výhodná směs zeolitu s redukčními činidly, např. síran železnatý, užitá ve formě suspenze. [21–24]

Užití zeolitů v cementových pojivech je dobré i pro zvýšení síranovzdornosti (zejména pro betony přicházející do kontaktu s odpadními vodami, mořskou vodou a dalšími prostory se zvýšením množstvím síranů) [25].



Obr. 5: Část (a) zobrazuje schéma vzniku CMC dvojvrstvy na povrchu zeolitu, část (b) zobrazuje schéma znázorňující způsob vázání  $\text{Cr}^{6+}$  na tuto dvojvrstvu [22]



### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Na základě literární rešerše redukčních činidel v minulé kapitole je patrné, že existuje široká škála redukčních činidel, jejichž užití je v běžných výrobních podnicích různě výhodné.

Cílem experimentální části této práce je studium účinnosti běžného redukčního činidla (monohydrát síranu železnatého) a zhodnocení vlivu jejich přídavku na vlastnosti cementu. Dále pak snaha o nalezení vhodného redukčního činidla či jejich kombinace a případných modifikací tak, aby bylo dosaženo požadovaného snížení koncentrace šestimocného chromu, bez zhoršení mechanických vlastností výsledných produktů a v ideálním případě i finanční nenáročnosti takového redukčního činidla.

#### 3.1 UV/VIS spektrofotometrie

Pro stanovení  $\text{Cr}^{6+}$  v rámci této práce bylo využito metody stanovení šestimocného chromu s 1,5-difenyلكarbazidem, dle požadavků normy ČSN EN 196-10 [26].

##### 3.1.1 Princip spektrofotometrie

Základním principem spektrofotometrických metod je měření absorpce elektromagnetického záření o různé vlnové délce (180–1100 nm) zředěnými roztoky molekul a následná interpretace elektronových absorpčních spekter. Tuto metodu lze využívat pro kvalitativní i kvantitativní stanovení a své uplatnění mezi analytickými metodami nachází zejména díky univerzálnosti, spolehlivosti a snadnosti použití.

Široké spektrum vlnových délek lze rozdělit na tři základní části: ultrafialové záření (UV) – 185–400 nm, viditelné spektrum – 400–700 nm a infračervené záření (IR) v rozsahu vlnové délky 700–1 100 nm. Při průchodu elektromagnetického záření (fotonů) roztokem je jistá část pohlcena (absorbována) a je zodpovědná za vznik excitovaného stavu příslušné molekuly.

K popisu množství molekulou absorbovaného záření byly zavedeny 2 základní veličiny – *transmittance* ( $T$ ) a *absorbance* ( $A$ ).

*Transmittance* je definována vztahem:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (10)$$

kde  $T$  je *transmittance*,  $I$  značí intenzitu prošlého světla a  $I_0$  značí intenzitu světla dopadajícího. *Transmittance* tedy vyjadřuje relativní podíl prošlého záření.

*Absorbance* je bezrozměrná, aditivní veličina definována vztahem:

$$A = -\log T, \quad (11)$$

kde  $A$  značí *absorbanci* a  $T$  *transmitanci*.

Pro popis kvantitativní analýzy je třeba definovat *Lambert-Beerův* zákon, charakterizující vzájemný vztah mezi naměřenou hodnotou *absorbance* a koncentrací ( $c$ ) absorbující látky. *Lambert-Beerův* zákon je platný pouze pro velmi zředěné roztoky (přibližně do  $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a při použití monochromatického zdroje záření. Jeho znění vystihuje vztah:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (12)$$

kde  $A$  značí absorbanci,  $\varepsilon_{\lambda}$  molární absorpční koeficient [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ],  $c$  je molární koncentrace látky [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] a  $l$  vyjadřuje tloušťku absorbující vrstvy [ $\text{cm}$ ].

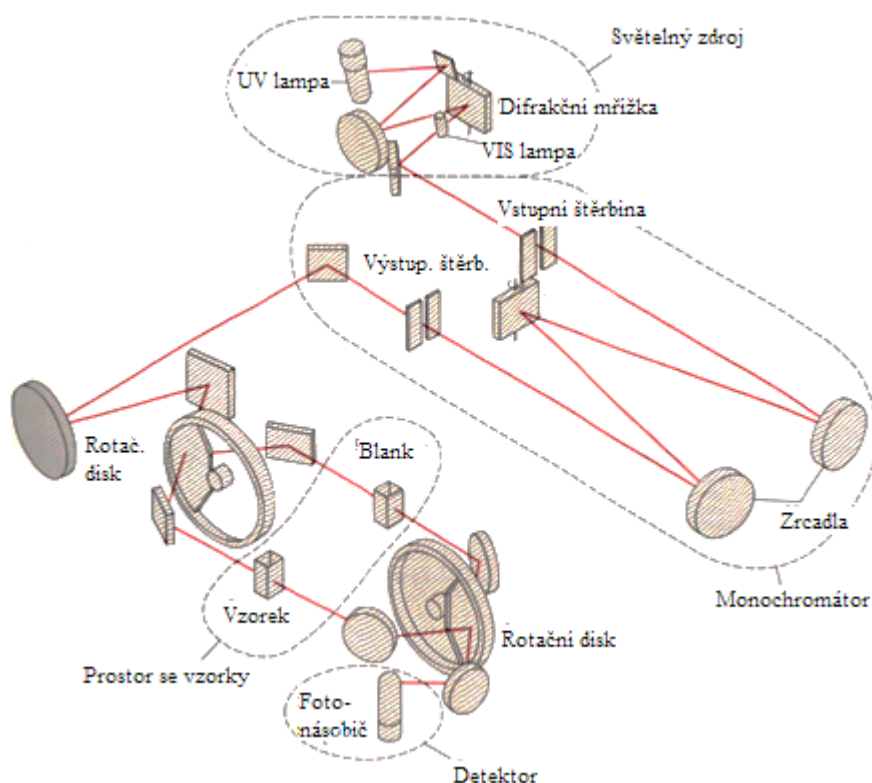
### 3.1.2 Spektrofotometr

Je přístroj sloužící k měření absorpce elektromagnetického záření v UV-VIS oblasti spektra, skládající se z několika základních elementů: zdroj záření, monochromátor, kyveta a v neposlední řadě detektor.

Jako zdroje záření slouží žárovky (wolframová, halogenová, deuteriová), které jsou voleny dle požadované vlnové délky, resp. oblasti spektra. Monochromátor, nejčastěji v provedení Czerny-Turner, slouží k rozložení záření budícího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a následnému výběru požadované vlnové délky, jež jako jediná prochází úzkou štěrbinou, dále směrem ke kyvetě. Mechanismus je založen na difrakci záření na difrakční mřížce. Kyvety jsou nejčastěji skleněné, křemenné nebo plastové a vyskytují se v celé škále velikostí a tvarů. K detekci prošlého záření se používají fotonásobiče, nebo fotodiody.

Existují dva základní typy uspořádání spektrofotometrů – jedno-paprskový (vyžaduje samostatné měření absorbance kyvety s referenčním vzorkem – blank a kyvety se vzorkem) a dvou-paprskový (umožňující souběžné měření absorbance v kyvetě se vzorkem i kyvetě s blankem, díky rozdělení procházejícího elektromagnetického záření na dva paprsky, pomocí rotačního disku).

Schéma běžného dvou-paprskového spektrofotometru, včetně jeho základních částí popisuje obr. 6. [27, 28]



Obr. 6: Schéma dvou-paprskového spektrofotometru [28]

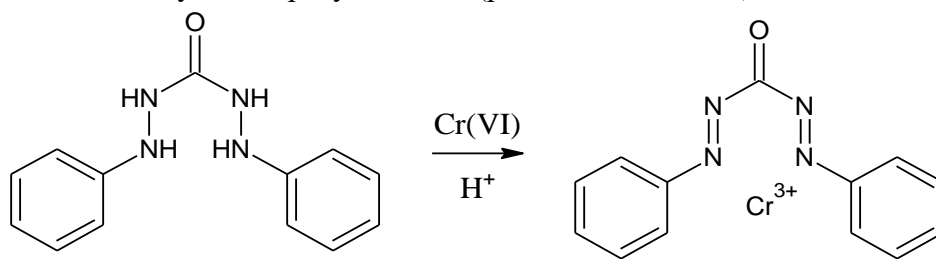
### 3.1.3 Metody stanovení $\text{Cr}^{6+}$

Spektrofotometrické metody pro stanovení šestimocného chromu jsou ve většině případů založeny na interakci  $\text{Cr}^{6+}$  iontů s různými organickými činidly, za vzniku komplexních sloučenin, absorbujících elektromagnetické záření v UV nebo VIS oblasti spektra.

- **Stanovení  $\text{Cr}^{6+}$  s 1,5-difenylnkarbazidem**

Jedná se o nejčastěji využívanou metodu pro stanovení množství přítomného  $\text{Cr}^{6+}$ . Tato metoda je dostatečně citlivá (rozmezí detekce  $0,05\text{--}3\ \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) a poměrně dobře selektivní (ovlivnění rušivými ionty  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ). Je založena na redoxní reakci sloučeniny 1,5-difenylnkarbazidu v kyselém prostředí s  $\text{Cr}^{6+}$  ionty (oxidační činidlo), vedoucí ke vzniku červeno-fialově zbarveného chrom-1,5-difenylnkarbazonového komplexu, jehož absorbance se při vlnové délce 540 nm měří. Schéma reakčního mechanismu poskytuje obr. 7. Reakce snadno probíhá i za laboratorní teploty, vytvořený komplex je však stálý pouze po dobu přibližně 30 minut.

Tato metoda nachází uplatnění při stanovení obsahu chromu ve vodách nebo cementu a je součástí standardizovaných evropských norem (př. ČSN EN 196-10). [29]



Obr. 7: Schéma reakce 1,5-difenylnkarbazidu v kyselém prostředí za přítomnosti  $\text{Cr}^{6+}$  iontů vedoucí ke vzniku červeno-fialového 1,5-difenylnkarbazonového komplexu [29]

### 3.1.4 Použité chemikálie a přístrojové vybavení

- **Chemikálie**

Použité chemikálie – aceton, 1,5-difenylnkarbazid, koncentrovaná kyselina chlorovodíková (37%), dichroman draselný – byly vysoké čistoty (p.a.).

- **Přístroje**

Na měření absorbance byl užíván jednokomorový spektrofotometr HACH LANGE DR 2800, schopný měřit absorbanci v rozsahu vlnové délky 340–900 nm.



Obr. 8: Snímek spektrofotometru HACH LANGE DR 2800

### 3.1.5 Příprava roztoků pro měření

Všechny roztoky byly připraveny dle požadavků ČSN EN 196-10 [26].

- **Indikátor**

V 50 ml odměrné baňce bylo v 25 ml acetonu rozpuštěno 0,125 g 1,5-difenyلكarbazidu, po rozpuštění byla odměrná baňka doplněna acetonem po rysku. Takto připravený roztok indikátoru lze uchovávat v chladu po dobu jednoho týdne.

- **Standardní (zásobní) roztok  $K_2Cr_2O_7$  (50 mg/l)**

V odměrné baňce o objemu 1 000 ml bylo v destilované vodě rozpuštěno 0,141 4 g  $K_2Cr_2O_7$  (vysušeného do ustálené hmotnosti), po rozpuštění byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku. Takto připravený zásobní roztok lze používat po dobu jednoho měsíce.

- **Standardní roztok  $K_2Cr_2O_7$  (5 mg/l)**

Do 500 ml odměrné baňky bylo ze zásobního roztoku  $K_2Cr_2O_7$  odpipetováno 50,0 ml a odměrná baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Takto připravený roztok bylo možné používat po dobu jednoho měsíce.

- **Kyselina chlorovodíková  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$**

Roztok  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl byl připraven ředěním koncentrované (37%) kyseliny chlorovodíkové. Do 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 0,35 ml koncentrované HCl, poté byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchána.

- **Kyselina chlorovodíková  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$**

Roztok  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl byl připraven ředěním koncentrované (37%) kyseliny chlorovodíkové. Do 250 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 22,07 ml koncentrované HCl, poté byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchána.

### 3.1.6 Kalibrační křivka

Kalibrační křivka se sestojí z naměřených hodnot absorbance jednotlivých kalibračních roztoků, v závislosti na jejich koncentraci. Platnost kalibrační křivky je nutno přezkoušet minimálně 1 za měsíc, nebo před použitím, jestliže není využívána pravidelně.

- **Příprava kalibračních roztoků**

Do sedmi odměrných baněk o objemu 50 ml bylo postupně odpipetováno 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 a 15,0 ml standardního roztoku chromu o koncentraci 5 mg/ml. Bylo přidáno 5 ml roztoku indikátoru a 5 ml  $0,04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny chlorovodíkové. Roztok v odměrné baňce byl doplněn destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchán. Takto připravené kalibrační roztoky obsahovaly 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1; a 1,5 mg ( $Cr^{6+}$ ) $\cdot \text{dm}^{-3}$ .

- **Měření absorbance**

Hodnoty absorbance byly měřeny proti slepému roztoku, při vlnové délce 540 nm, v intervalu 15–30 minut po přidání roztoku indikátoru (dobu tvorby komplexu). Případné chyby měření lze eliminovat měřením jednotlivých roztoků kalibrační křivky v identických časech od přidání roztoku indikátoru.

### 3.1.7 Příprava vzorků pro stanovení koncentrace $\text{Cr}^{6+}$ v cementu

- **Výluh z cementu**

Do 100 ml kádinky bylo vpraveno 25,0 g cementu a odpipetováno 25,0 ml destilované vody. Tato směs byla míchána na magnetické míchačce po dobu  $15 \pm 1$  minut. Suspenze byla poté přefiltrována do suché odsávací baňky, filtrací za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce se suchým filtrem.

- **Měření absorbance**

Do 100 ml kádinky bylo odpipetováno 5 ml filtrátu, 5 ml roztoku indikátoru a 20 ml destilované vody. Roztok byl promíchán a pomocí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl bylo upraveno jeho pH na hodnotu 2,1–2,5. Roztok byl poté převeden do 50 ml odměrné baňky, doplněn destilovanou vodou po rysku a důkladně promíchán. Absorbance tohoto roztoku byla posléze měřena při vlnové délce 540 nm proti slepému roztoku, ideálně v rozmezí 15–30 minut od přidání roztoku indikátoru.

- **Slepý roztok**

Slepý roztok byl připraven analogicky jako při měření absorbance výluhu z cementu, avšak s použitím vody namísto filtrátu.

### 3.1.8 Výpočet obsahu $\text{Cr}^{6+}$ ve vzorku cementu

Nejprve byla stanovena koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  ve vzorku, s využitím znalosti naměřené hodnoty absorbance a dosazením do kalibrační křivky. Následně byl stanoven obsah  $\text{Cr}^{6+}$  v cementu v %, dosazením do vztahu:

$$K = c \cdot \left( \frac{V_3}{V_2} \right) \cdot \left( \frac{V_1}{m} \right) \cdot 10^{-4}, \quad (13)$$

kde  $K$  – obsah  $\text{Cr}^{6+}$  v cementu [%],  $c$  – koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  odečtená z kalibrační křivky [mg/ml],  $V_3$  – objem odměrné baňky [ml],  $V_2$  – objem filtrátu odebraného pro stanovení [ml],  $V_1$  – objem vody v cementové pastě [ml],  $m$  – hmotnost cementu [g],  $(V_3/V_2)$  – faktor ředění,  $(V_1/m)$  – vodní součinitel. [26]

### 3.1.9 Příprava vzorků na testování časové účinnosti Monosalu 30F

Časová účinnost redukčních schopností Monosalu 30F byla testována na připravených směsích cementu s různým procentuálním zastoupením Monosalu 30F, ale také na zkušebních tělískách („trámečky“) v určitém časovém intervalu: 0., 4., 7., 13., 27., ... den.

Směsi byly připraveny navážením požadovaného množství neredukovaného cementu a určitého hmotnostního přídávku Monosalu 30F. Cement a Monosal byly smíchány a posléze byla směs důkladně homogenizována intenzivním protřepáváním v prachovnici po dobu cca 3 minut a poté uložena v papírových sáčkích, simulujících prostředí v běžném papírovém obalu cementu.

Zkušební tělíska byla připravena způsobem popsáním v kapitole 3.2.1. Ze zkušebních tělísek byl vždy v daném časovém intervalu odštipnut reprezentativní vzorek, který byl posléze pomlet na vibračním mlýnu a podroben síťování, jehož cílem bylo získat frakci o velikosti zrn menší než 63  $\mu\text{m}$ .

Modifikovaná redukční činidla byla připravována analogicky, smícháním jednotlivých látek, homogenizací a následným uchováním v papírových sáčcích.

U takto připravených vzorků bylo vždy v daném časovém intervalu provedeno stanovení koncentrace přítomného šestimocného chromu, dle ČSN EN 196-10.

### 3.2 Zkoušky pevnosti

Přídavek redukčního činidla (případně i dalších aditiv) do cementového pojiva může působit na rychlost růstu pevnosti i na hodnotu výsledné pevnosti různým způsobem. Vliv přídavku redukčního činidla na mechanické vlastnosti byl v této práci pozorován pomocí zkoušky pevnosti normovaných zkušebních tělísek v tlaku.

#### 3.2.1 Příprava cementové pasty a zkušebních těles

- *Příprava cementové pasty*

Pro přípravu zkušebních tělísek z cementové pasty byl zvolen vodní součinitel 0,4. Pro přípravu bylo naváženo 2 400 g cementu, 960 g H<sub>2</sub>O, různá množství Monosalu 30F (jemný) a případně dalších aditiv. Posléze byly cement a příslušný přídavek redukčního činidla (aditiv) kvantitativně vpraveny do míchací nádoby, do níž bylo opatrně přidáno i navážené množství vody a bylo započato míchání nízkou rychlostí. Po uplynutí 30 s bylo započato míchání vysokou rychlostí a trvalo přibližně 90 s. Míchání bylo poté zastaveno a vzniklá kaše byla stěrkou setřena ze stěn a vpravena do středu nádoby, poté bylo pokračováno v míchání vysokou rychlostí dalších 60 s.

- *Příprava zkušebních tělísek*

Připravená cementová pasta byla ihned vpravena až po okraj do předem připravené, mírně naolejované formy. Takto připravená forma byla umístěna na zhutňovací stoleček, na němž byla vrstva cementové směsi zhutňována po dobu 45 s. Povrch zkušebního tělesa ve formě byl uhlazen a přebytečná cementová pasta ulpěná na formě po uhlazení byla setřena. Takto připravená tělíska byla vytvrzována za běžných laboratorních podmínek.

#### 3.2.2 Pevnost v tlaku

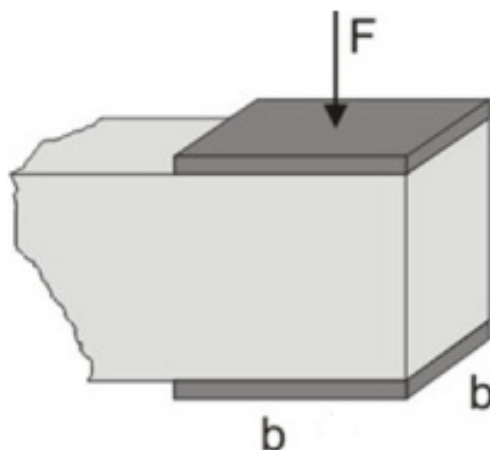
Zkouška pevnosti v tlaku je jednou ze základních mechanických zkoušek sloužících k posouzení finálních vlastností cementových pojiv, proto byla volena i pro účely této práce.

Jedná se o destruktivní zkoušku prováděnou na polovinách zkušebních tělísek, vzniklých po provedení zkoušky v ohybu. Poloviny tělísek se umístí (kolmo na směr hutnění) mezi statickou ocelovou podložku a pohybující se ocelový píst o určitém rozměru a tvaru. Po započetí měření dochází k pohybu pístu směrem dolů a vzniku tlakové síly na povrch materiálu. Měří se tlaková síla potřebná na porušení struktury daného materiálu, schéma působící síly zobrazuje obr. 9.

Pevnost v tlaku se vypočítá ze vztahu:

$$\sigma_T = \frac{F_{\max}}{S}, \quad (14)$$

kde  $\sigma_T$  – pevnost v tlaku,  $F_{\max}$  – maximální síla působící při porušení,  $S$  – plocha. [30]



Obr. 9: Schéma testování pevnosti v tlaku [30]

### 3.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Je metoda sloužící k určování struktury pevných krystalických látek (každá krystalická látka vytváří unikátní difraktogram) založená na principu difraktometrie a interakci rentgenového záření (RTG) s částicemi mřížkových rovin. Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické fázi, dochází po rozptýlu a následné interferenci RTG záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu a uspořádání atomů.

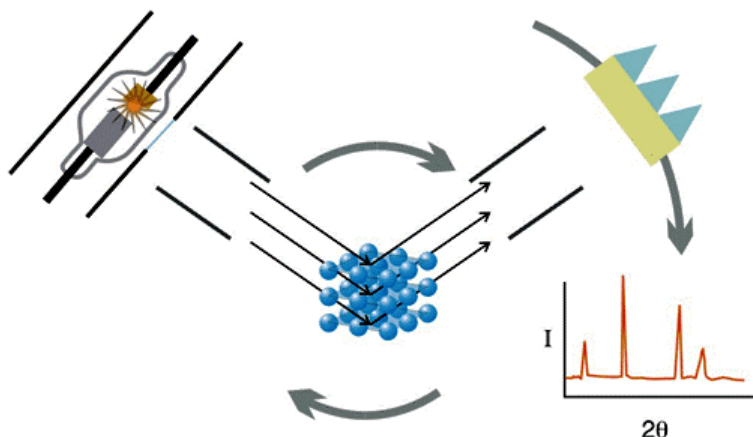
RTG záření dopadá na analyzovanou látku, menší část záření je odražena a rozptýlena, větší část vstupuje do látky, v jejíž krystalové struktuře se rozptyl opakuje na jednotlivých mřížkových rovinách. Při charakteristickém dopadovém úhlu RTG záření dochází k interferenci rozptýleného záření a vzniku charakteristického difrakčního maxima.

S využitím znalosti velikosti tohoto úhlu a *Braggovy* rovnice (15), charakterizující difrakci záření na krystalické mřížce, lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin a posléze i hodnoty mřížkových parametrů, charakterizujících krystalové soustavy. [31, 32]

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (15)$$

kde  $n$  – řád reflexe,  $\lambda$  – vlnová délka RTG záření,  $d$  – vzdálenost mřížkových rovin,  $\theta$  – *Braggův* úhel.

Schéma upořádání difrakce RTG paprsků na krystalové mřížce poskytuje obr. 10. Pro experimentální účely této práce byl použit přístroj Empyrean vyrobený firmou Panalytical.



Obr. 10: Schéma difrakce RTG paprsků na krystalové mřížce [31]

### 3.4 Laserová difrakční analýza

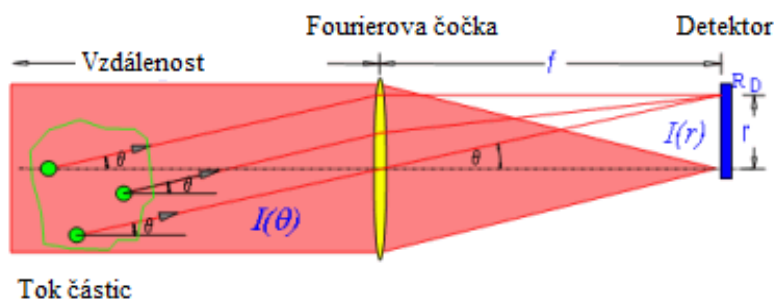
Laserová difrakční analýza je analytická metoda sloužící ke stanovení granulometrické charakteristiky analytu. Znalost granulometrie materiálu je nezbytná pro správný odhad průběhu reakcí v pevné fázi, ale i potenciální intenzifikaci těchto reakcí. Za současného využití síťové analýzy (sběr a užití určité frakce) je také důležitou podmínkou pro reprodukovatelnost experimentů.

Základními charakteristikami každého analytu jsou 3 koeficienty. Koeficienty  $D_{99}$  a  $D_{10}$  popisují velikost ok pomyslného síta, kterým projde 99 % (10 %) částic daného analytu. A pro praktické účely nejvýznamnější koeficient  $D_{50}$ , charakterizující velikost tzv. středního zrna.

K měření slouží laserový analyzátor, tvořený z dvou základních částí – dispergátoru (sloužícímu k rozrušení aglomerátů a vzniku elementárních částic) a samotného analyzátoru.

Po dispergaci částic vzorku dochází k jejich interakci s elektromagnetickým zářením o určité vlnové délce. Tato interakce může ovlivnit procházející paprsek čtyřmi způsoby – difrakce (ohyb), refrakce (lom), reflexe (odraz) a absorpce. Veškeré změny procházejícího elektromagnetického záření jsou snímány detektorem a posléze vyhodnocovány.

V experimentální části této práce byl využit laserový difrakční granulometrický analyzátor HELOS H2568 & RODOS, umožňující analýzu suchých i mokrých vzorků. [33]



Obr. 11: Schéma interakce částic v laserovém difrakčním analyzátoru [33]



### 3.5 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronová mikroskopie je univerzální, snadno interpretovatelná analytická metoda sloužící k pozorování povrchu materiálů při velkém zvětšení.

Základním principem SEM je interakce primárních elektronů (rastrujících povrch vzorku definovanou rychlostí) s povrchem vzorku, za současného uvolnění sekundárních elektronů a dalších signálů, které jsou snímány detektorem. Hlavním zdrojem informací pro SEM jsou sekundární elektrony (nosič informací o reliéfu vzorku) a odražené elektrony (nosič informací o prvkovém složení nebo krystalografii vzorku). Mezi minoritní zdroje informací např. o chemických vazbách a morfologii patří signál detekovaný z RTG záření, potažmo Augerových elektronů. Výsledný obraz, vznikající řádkováním úzkého paprsku elektronů po povrchu vzorku, je založen na kontrastech. Ty jsou vytvářeny na základě hodnoty protonového čísla (materiálový kontrast) – těžší prvky se budou jevit jako světlé oblasti a lehké prvky pak jako oblasti tmavé – a na základě různé topografie povrchu (reliéfní kontrast) – vyvýšení vykazují vyšší intenzitu signálu (světlá místa), zatímco prohlubně nižší (tmavá místa). Hloubka proniknutí elektronů do vzorku závisí na atomové hmotnosti vzorku, protonovém čísle, hustotě materiálu či hodnotě urychlujícího napětí.

Základními požadavky na testované vzorky jsou vysoká čistota, stabilita a v případě nevodivých vzorků pak nutnost jejich pokovování tenkou vrstvičkou dobře tepelně a elektricky vodivého kovu. [34, 35]

Pro experimentální účely této práce byl použit rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10.



*Obr. 12: Snímek rastrovacího elektronového mikroskopu [34]*

### 3.6 Diferenciální termická analýza (DTA)

Termická analýza je soubor metod zabývajících se studiem změn vlastností vzorku v čase za současně specificky se měnících teplotních podmínek. V závislosti na zvolené metodě (pozorovaných změnách) umožňuje termická analýza provádět kvalitativní i kvantitativní stanovení a sledovat pochody probíhající při zahřívání nebo ochlazování látek (dehydratace, oxidace, krystalizace, fázové přeměny, apod.).

Jednou z nejčastěji užívaných technik je metoda DTA – diferenciální termická analýza – založená na studiu teplotního rozdílu mezi zkoumaným analytem a referenční látkou. Jedná se o dynamickou metodu (vzorek je zahříván nebo ochlazován konstantní rychlostí dle předem zvoleného schématu), umožňující pozorování tepelně zabarvených pochodů zkoumaného vzorku (exotermické a endotermické děje). Po započetí termického děje vzorek začíná chemicky reagovat (krystalizace, tání, ...) a pohlcené nebo uvolněné latentní teplo daného děje (tepelného přechodu) ovlivní teplotu vzorku. Vzniklá difference mezi teplotou vzorku a referenční látky se projeví vznikem píku na DTA křivce. Vyhodnocením jednotlivých maxim (minim) a ploch píků lze identifikovat a kvantifikovat jednotlivé složky vzorku. V souhrnném měřítku umožňuje DTA určení čistoty a složení vzorku, přesné stanovení termických jevů či stanovení reaktivity a stability pevných látek a kapalin.

Termogravimetrie (TG) je další ze základních dynamických metod termické analýzy, založená na měření změn hmotnosti analytu při postupném zahřívání nebo ochlazování. Grafickým znázorněním této analýzy jsou tzv. termogravimetrické křivky. Z těchto křivek lze získat informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotních rozkladech a produktech při rozkladu vznikajících. V souhrnném měřítku umožňuje TG určení chemického složení, čistoty látek, studium kinetiky chemických reakcí a v neposlední řadě také studium rozkladných reakcí a jejich produktů. [36]

Pro experimentální účely této práce byla použita kombinovaná metoda TG/DTG. Měření bylo prováděno na přístroji SDT Q 600 (TA Instruments).

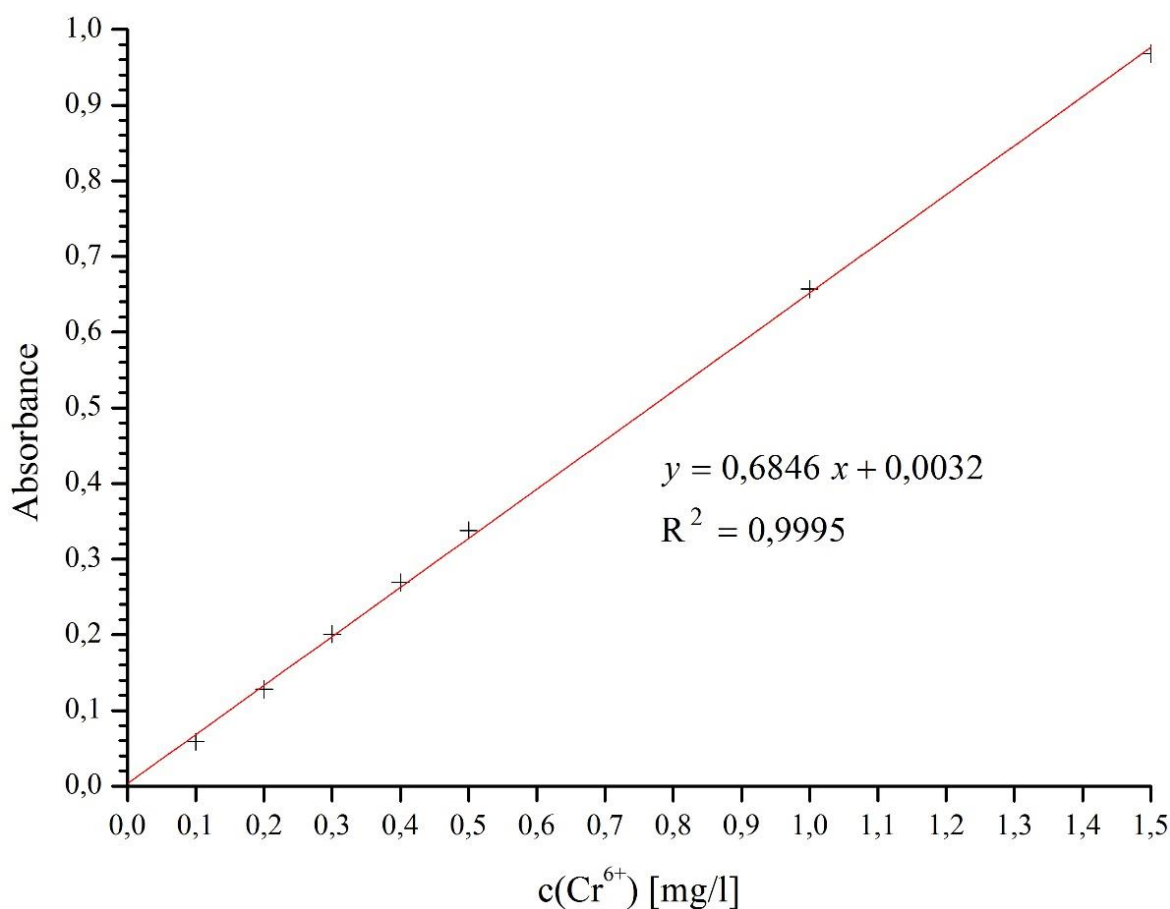
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Sestrojení kalibrační křivky

Kalibrační křivka byla získána vynesemím závislosti absorbance na koncentraci  $\text{Cr}^{6+}$  v jednotlivých kalibračních roztocích do grafu. Výsledná rovnice, vystihující tuto závislost, umožňující výpočet obsahu  $\text{Cr}^{6+}$  ve vzorku, byla získána pomocí funkce linregrese v programu *Microsoft Excel*.

Tab. 4: Naměřené hodnoty absorbance v závislosti na koncentraci  $\text{Cr}^{6+}$

| $c(\text{Cr}^{6+})$ [mg/l] | 0 | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5   | 1     | 1,5   |
|----------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A                          | 0 | 0,059 | 0,128 | 0,201 | 0,269 | 0,338 | 0,657 | 0,968 |



Obr. 13: Graf závislosti absorbance na koncentraci  $\text{Cr}^{6+}$

### 4.2 Stanovení koncentrace $\text{Cr}^{6+}$ v CEM I 42,5 R

Stanovení koncentrace šestimocného chromu v cementu používaném pro experimentální účely této práce bylo prováděno výše popsány normalizovanými metodami. Naměřené hodnoty a dosazením do vztahu (15) vypočtené hodnoty koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5: Naměřené hodnoty absorpance a vypočtená hodnota koncentrace  $\text{Cr}^{6+}$  v CEM I 42,5 R

| č. vzorku                             | $A_1$  | $A_2$ |
|---------------------------------------|--------|-------|
| 1                                     | 0,854  | 0,845 |
| 2                                     | 0,921  | 0,882 |
| $\Phi A$                              | 0,876  |       |
| $\Phi c(\text{Cr}^{6+}) [\text{ppm}]$ | 13,450 |       |

Maximální množství  $\text{Cr}^{6+}$  v komerčně prodáváných cementových pojivech je, jak již víme, limitováno na hodnotu  $\leq 2 \text{ ppm}$ , což v případě testovaného neredukovaného cementu není dodrženo.

Je tedy nutné upravit množství přítomného šestimocného chromu přidavkem vhodného redukčního činidla.

### 4.3 Základní charakteristiky použitých materiálů

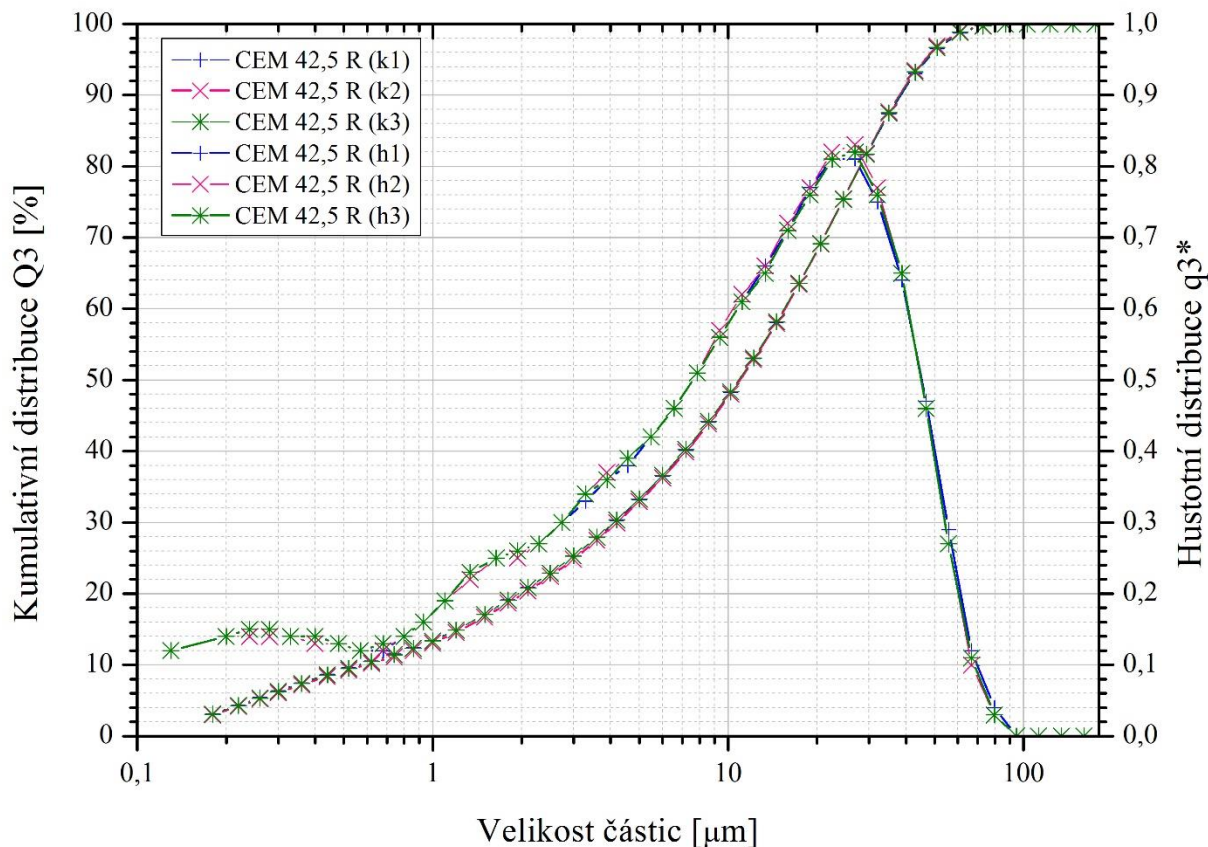
#### 4.3.1 CEM I 42,5 R

Pro experimentální účely této práce byl používán neredukovaný CEM I 42,5 R (dodaný firmou HEIDELBERG CEMENT, Českomoravský cement a.s., závod Mokrá).

- **Granulometrie**

Granulometrická analýza byla provedena ze snahy porovnat a případně přizpůsobit velikost částic přidávaného redukčního činidla či dalších aditiv.

Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 6 a záznam distribučních křivek z jednotlivých měření pak na obr. 14.



Obr. 14: Záznam distribučních křivek CEM 42,5 R

Tab. 6: Výsledky granulometrické analýzy použitého CEM I 42,5 R

| č. vzorku     | x(10 %) [μm] | x(50 %) [μm] | x(90 %) [μm] | x(99 %) [μm] |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1             | 0,56         | 10,94        | 38,74        | 64,07        |
| 2             | 0,60         | 11,02        | 38,25        | 61,48        |
| 3             | 0,57         | 10,90        | 38,48        | 63,15        |
| $\Phi_x$ [μm] | 0,58         | 10,95        | 38,49        | 62,90        |

#### 4.3.2 Monosal 30F

Redukční činidlo MONOSAL je založeno na bázi monohydrátu síranu železnatého. Jeho přidavkem dochází k redukci šestimocného chromu na trojmocný, dle rovnice (7).

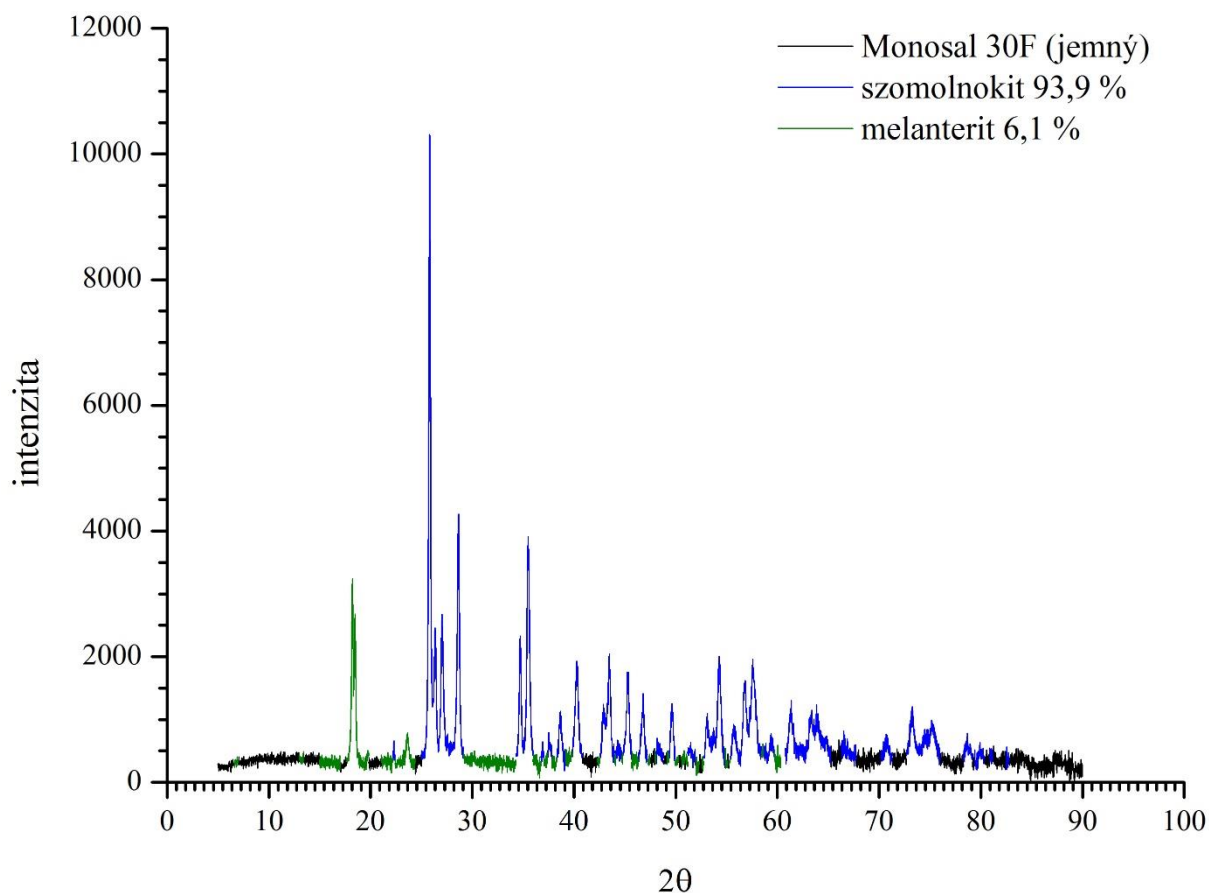
Používaný Monosal 30F byl vyroben ve firmě PRECHEZA a.s., se sídlem v Přerově. Byly testovány dva různé typy Monosalu 30F z 2 výrobních linek – jemný a hrubší.

- **Fázové složení**

Rozbor fázového složení Monosalu 30F, byl proveden prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy, metodou RIT (umožňující kvalitativní i kvantitativní analýzu).

#### Monosal 30F (jemný)

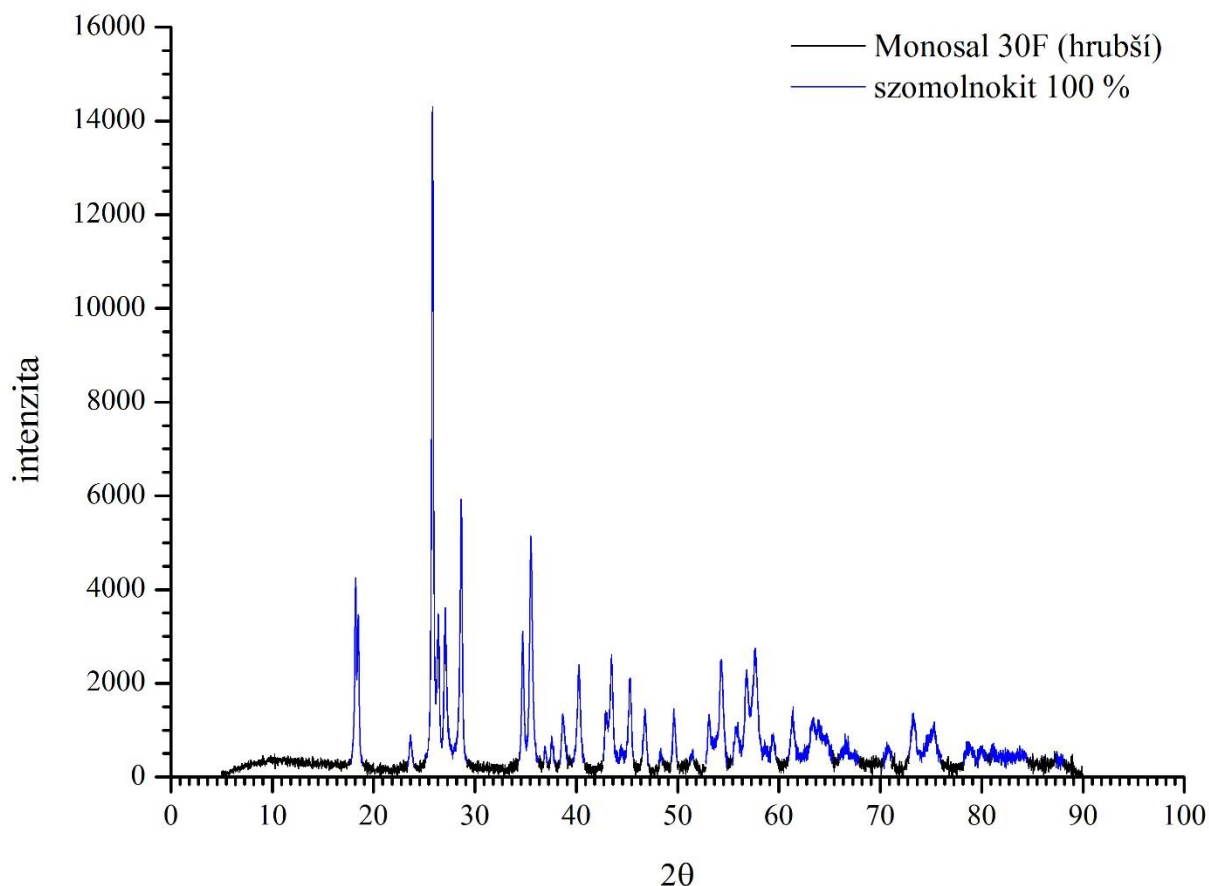
Z výsledků XRD (obr. 15) bylo zjištěno, že používaný Monosalu 30F (jemný) je tvořen 93,9 %  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve formě szomolnokitu a 6,1 %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve formě melanteritu.



Obr. 15: Záznam rentgenogramu Monosalu 30F (jemný)

### Monosal 30F (hrubší)

Z výsledků XRD (obr. 16) bylo zjištěno, že Monosal 30F (hrubší) je na rozdíl od Monosal 30F (jemný) tvořen pouze  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve formě szomolnokitu a neobsahuje tak žádný podíl heptahydrátu síranu železnatého.



Obr. 16: Záznam rentgenogramu Monosalu 30F (hrubší)

#### • Granulometrie

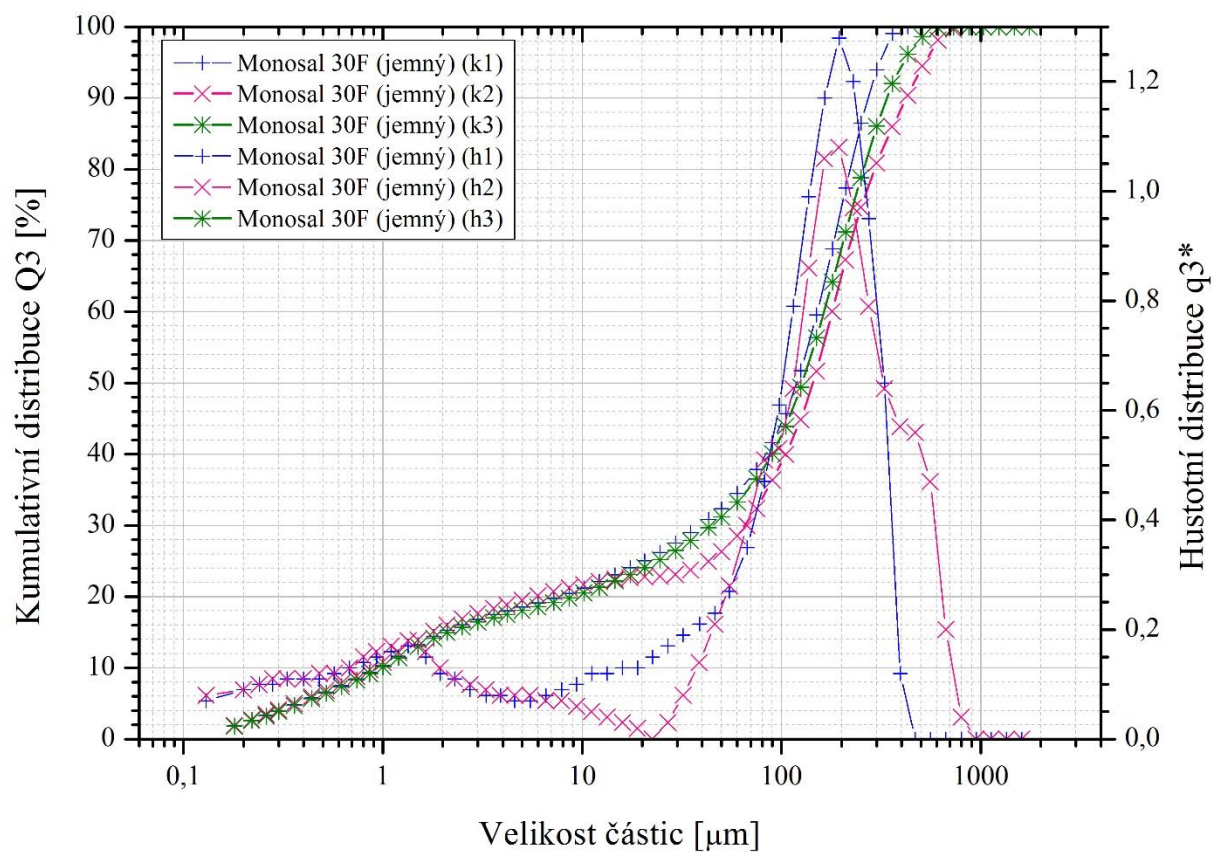
Za účelem zjištění velikosti částic dodaného Monosalu 30F byla provedena granulometrická analýza (laserový granulometrické analyzátor HELOS H2568).

Výsledky granulometrické analýzy obou typů Monosalu 30F jsou uvedeny v tab. 7 a distribuční křivky jednotlivých vzorků jsou znázorněny na obr. 17 (jemný) a 18 (hrubší).

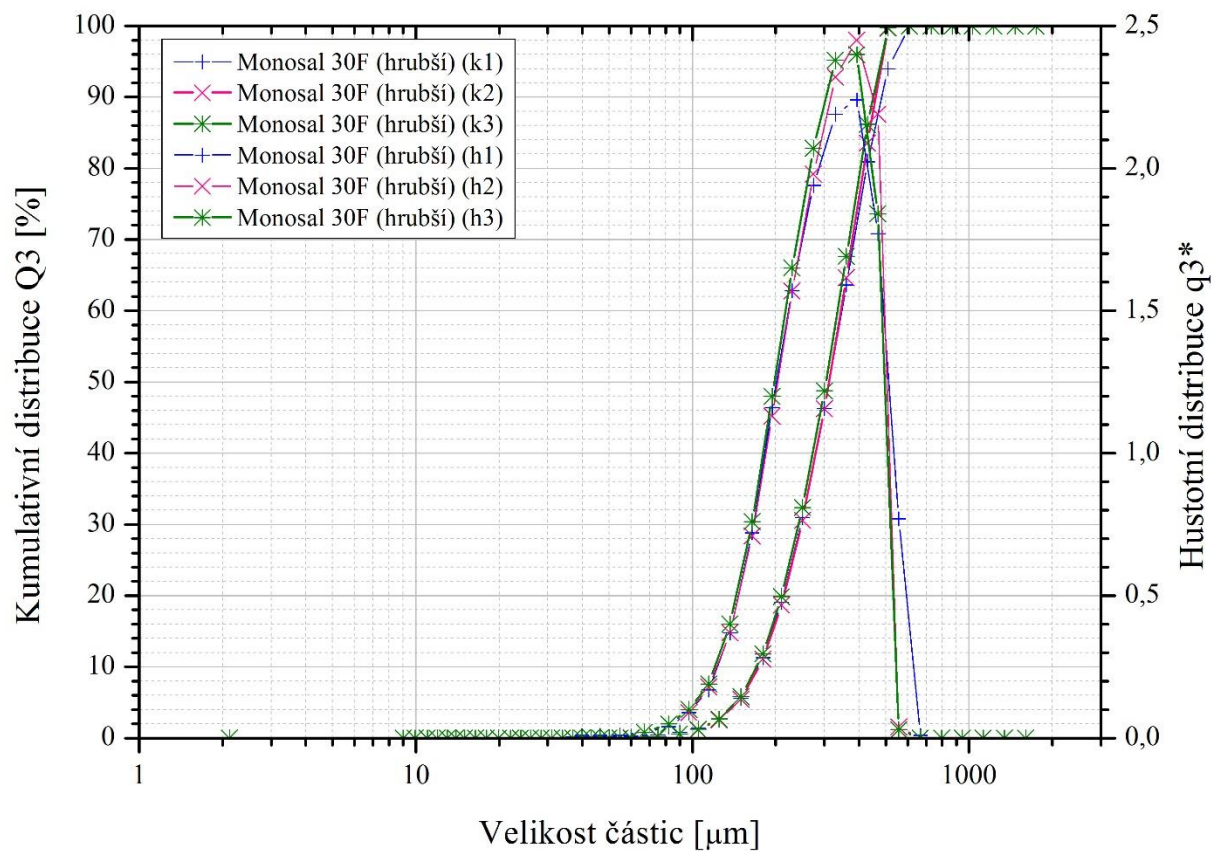
Tab. 7: Výsledky granulometrické analýzy Monosalu 30F

|                          | č. vzorku                 | x(10 %) [μm] | x(50 %) [μm] | x(90 %) [μm] | x(99 %) [μm] |
|--------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>M30F<br/>(jemný)</b>  | <b>1</b>                  | 0,95         | 119,30       | 273,48       | 358,83       |
|                          | <b>2</b>                  | 0,89         | 143,89       | 423,81       | 676,36       |
|                          | <b>3</b>                  | 0,98         | 127,17       | 339,68       | 541,97       |
|                          | <b>Φ<sub>x</sub> [μm]</b> | 0,94         | 130,12       | 345,66       | 525,72       |
| <b>M30F<br/>(hrubší)</b> | <b>1</b>                  | 173,14       | 312,83       | 485,66       | 593,93       |
|                          | <b>2</b>                  | 174,07       | 312,22       | 461,97       | 506,43       |
|                          | <b>3</b>                  | 170,85       | 303,95       | 452,53       | 505,43       |
|                          | <b>Φ<sub>x</sub> [μm]</b> | 172,69       | 309,67       | 466,72       | 535,26       |





Obr. 17: Záznam distribučních křivek Monosalu 30F (jemný)



Obr. 18: Záznam distribučních křivek Monosalu 30F (hrubší)

### 4.3.3 Aditivum 1

- *Fázové složení*
- *Granulometrie*
- *SEM*



## **4.4 Redukce $\text{Cr}^{6+}$ pomocí Monosalu 30F**

### **4.4.1 Test časové účinnosti redukce $\text{Cr}^{6+}$**

- *Monosal 30F (jemný)*
- *Monosal 30F (hrubší)*

### **4.4.2 Stanovení $\text{Cr}^{6+}$ ve výluhu ze zkušebních tělísek**

### **4.4.3 Pevnostní zkoušky**

## **4.5 Příprava modifikovaných redukčních činidel**

### **4.5.1 Modifikované redukční činidlo A**

- *Test časové účinnosti redukčních schopností modifikovaného redukčního činidla A*

### **4.5.2 Modifikované redukční činidlo B**

- *Test časové účinnosti redukčních schopností modifikovaného redukčního činidla B*

### **4.5.3 Modifikované redukční činidlo C**

- *TG/DTG analýza vzorků*
- *Test časové účinnosti redukčních schopností modifikovaného redukčního činidla C*
- *Test vlivu na mechanické vlastnosti – pevnostní zkoušky*

## **5. ZÁVĚR**

## 6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HILLS, Linda a Vagn C. JOHANSEN. 2007. Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review. *PCA: research and development information* [online]. (2983) [cit. 2015-10-09]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/265105890\\_Hexavalent\\_Chromium\\_in\\_Cement\\_Manufacturing\\_Literature\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/265105890_Hexavalent_Chromium_in_Cement_Manufacturing_Literature_Review).
- [2] ERDEM\*, E., R. DONAT, K. ESEN a T. TUNÇ. 2011. Removal of soluble Cr(VI) in cements by ferrous sulphate monohydrate, solid lignin and other materials. *Ceramics: silikaty* [online]. Vol. 55(No.1): 85-93 [cit. 2015-10-09]. Dostupné z: [http://www.ceramics-silikaty.cz/2011/pdf/2011\\_01\\_85.pdf](http://www.ceramics-silikaty.cz/2011/pdf/2011_01_85.pdf).
- [3] COLLEPARDI, Mario. 2009. *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [4] Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého. 2010. In: *Svcement* [online]. [cit. 2015-11-11]. Dostupné z: <http://www.svcement.cz/images/stories/bref/bref-cz.pdf>.
- [5] Proces výroby cementu. 2015. *CEMEX* [online]. [cit. 2015-11-11]. Dostupné z: <http://www.cemex.cz/proces-vyroby-cementu.aspx>.
- [6] AÏTCIN, Pierre-Claude. 2005. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: Informační centrum ČKAIT, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [7] ŠAUMAN, Zdeněk. 1993. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [8] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 2004. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford: Elsevier, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [9] YLMÉN., E. Rikard. 2013. *Early hydration of Portland cement: an infrared spectroscopy perspective complemented by calorimetry and scanning electron microscopy* [online]. Gothenburg, Sweden [cit. 2015-11-26]. ISBN 978-917-3858-533. Dostupné z: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/176131/176131.pdf>.
- [10] GREENWOOD, N., A. EARNSHAW a František JURŠÍK (překl.). 1993. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1635 s. ISBN 80-854-2738-9.
- [11] GUERTIN, Jacques, James A JACOBS a Cynthia P AVAKIAN. c2005. *Chromium (VI) handbook*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 784 p. ISBN 15-667-0608-4.
- [12] BARCELOUX, Donald. 1999. Chromium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology* [online]. Vol.37(2) [cit. 2015-09-28]. ISSN 0731-3810. Dostupné z: <http://web.a.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=a4106fbf-067e-4a31-b336-0aef41556fd1%40sessionmgr4001&vid=1&hid=4112>.
- [13] ZAYED, Adel M. a Norman TERRY. 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil* [online]. 249(1): 139-156 [cit. 2015-09-28]. DOI: 10.1023/A:1022504826342. ISSN 0032079x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1022504826342>.
- [14] GÓMEZ, V. a M. P. CALLAO. 2006. Chromium determination and speciation since 2000. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 25(10): 1006-1015 [cit. 2015-11-12]. DOI: 10.1016/j.trac.2006.06.010. ISSN 01659936. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993606001701>.

- [15] Effect of raw materials and reduction agents on hexavalent chromium levels in portland cement. 2011. In: *15th International Research/Expert Conference: "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology"* [online]. [cit. 2015-10-23]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Amira\\_Cipurkovic/publication/271847702\\_EFFECT\\_OF\\_RAW\\_MATERIALS\\_AND\\_REDUCTION\\_AGENTS\\_ON\\_HEXAVALENT\\_CHROMIUM\\_LEVELS\\_IN\\_PORTLAND\\_CEMENT/links/54d4b60a0cf25013d029c7fd.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Amira_Cipurkovic/publication/271847702_EFFECT_OF_RAW_MATERIALS_AND_REDUCTION_AGENTS_ON_HEXAVALENT_CHROMIUM_LEVELS_IN_PORTLAND_CEMENT/links/54d4b60a0cf25013d029c7fd.pdf).
- [16] LARSEN, Soren B. *Cement composition and methods for producing same*. US. US5362321 (A) Užiténý vzor. Uděleno 8. 11. 1994. Zapsáno 10. 4. 1991. Dostupné také z: <https://www.google.com/patents/US5362321>.
- [17] VALVERDE, J. L., J. LOBATO, I. FERNANDÉZ, L. MARIJUÁN, S. PÉREZ-MOHEDANO a R. TALERO. 2005. Ferrous sulphate mono and heptahydrate reduction of hexavalent chromium in cement: effectiveness and storability. *Mater Construcc* [online]. 55(279): 39-52 [cit. 2015-10-23]. Dostupné z: <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/197/241>.
- [18] PATTERSON, Ronald R., Scott FENDORF a Mark FENDORF. 1997. Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide. *Environmental Science* [online]. 31(7): 2039-2044 [cit. 2015-10-23]. DOI: 10.1021/es960836v. ISSN 0013-936x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es960836v>.
- [19] SHARMA, Devesh K. a Rekha SHARMA. 2015. Effect of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  added as Chromium (VI) Reducers in Ordinary Portland Cement. *Oriental Journal of Chemistry* [online]. Vol. 31(No.1): 519–526 [cit. 2015-10-09]. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310164>. Dostupné z: <http://www.orientjchem.org/vol31no1/effect-of-feso4-7h2o-and-sncl2-2h2o-added-as-chromium-vi-reducers-in-ordinary-portland-cement/>.
- [20] VAITY, R. S. a J.K. VERMA. 2013. Stability study and impact of the Cr (VI) reducing additives on cement performance. *Chemistry and Materials Research* [online]. vol. 3 (No.3): 102–113 [cit. 2015-10-23]. ISSN 2225- 0956. Dostupné z: <http://www.iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/viewFile/4650/4729>.
- [21] LEYVA-RAMOS, R., A. JACOBO-AZUARA, P. E. DIAZ-FLORES, R. M. GUERRERO-CORONADO, J. MENDOZA-BARRON a M. S. BERBER-MENDOZA. 2008. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 330(1): 35-41 [cit. 2015-10-23]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.07.025. ISSN 09277757. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775708004822>.
- [22] SONG, Wenzhe, Taihong SHI, Di YANG, Jinpeng YE, Yi ZHOU a Yuxiang FENG. 2015. Pretreatment effects on the sorption of Cr(VI) onto surfactant-modified zeolite: Mechanism analysis. *Journal of Environmental Management* [online]. 162: 96-101 [cit. 2015-10-23]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.07.010. ISSN 03014797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479715301584>.

- [23] ZENG, Yubin, Heesoo WOO, Gwanghun LEE a Junboun PARK. 2010. Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 130(1-3): 83-91 [cit. 2015-10-23]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.10.016. ISSN 13871811. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181109004740>.
- [24] LUKE, Karen a CROMWELL. *Liquid additive for reducing water-soluble chromate*. US. US7296626 (B2) Užiténý vzor. Uděleno 20. 11. 2007. Zapsáno 8. 11. 2005. Dostupné také z: <https://www.google.com/patents/US7296626>.
- [25] Building: zeolit-pre-stavebnictvo. 2015. ZEOCEM A. S. *Zeocem* [online]. [cit. 2015-10-28]. Dostupné z: <http://www.zeocem.sk/building-zeolit-pre-stavebnictvo/>.
- [26] ČSN EN 196-10. 2006. *Metody zkoušení cementu – Část 10: Stanovení obsahu ve vodě rozpustného chromu ( $\text{Cr}^{6+}$ ) v cementu*. Český normalizační institut.
- [27] ROUESSAC, Francis, Annick ROUESSAC a. 2007. *Chemical analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2nd. Chichester: John Wiley and Sons. ISBN 978-0-470-85903-2.
- [28] HARRIS, Daniel C. 1995. *Quantitative chemical analysis*. 4th. New York: W. H. Freeman and company. ISBN 0-7167-2508-8.
- [29] STANCHEVA, Krasimira A., Bogdan I. BOGDANOV, Dimitar P. GEORGIEV, Yanko H. HRISTOV a Irena G. MARKOVSKA. 2013. Spectrophotometric determination of hexavalent chromium content in commercial cement - an assessment of the optimal conditions for the analysis of chromium (VI). *Eurasian journal of analytical chemistry* [online]. Denizli, Turkey: Moment Publications, (8): 10-16 [cit. 2015-11-12]. ISSN 1306-3057. Dostupné z: <http://www.eurasianjournals.com/index.php/ejac/article/view/358>.
- [30] Cementy: základní vlastnosti. VŠB, *Zkoušení stavebních materiálů a výrobků: Maltoviny* [online]. [cit. 2016-03-11]. Dostupné z: [http://home1.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=malty\\_cement\\_zk](http://home1.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=malty_cement_zk).
- [31] MÁŠÍLKO, Jiří. 2011. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *Chempoint* [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>.
- [32] X-ray Diffraction Techniques. 2007. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. *DoITPoMS: TLP Library* [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/index.php>.
- [33] Sympatec's Laser Diffraction: Overview and Concept. *Sympatec* [online]. [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>.
- [34] WASSERBAUER, Jaromír. 2011. Vidět znamená vědět: elektronová mikroskopie. *Chempoint* [online]. [cit. 2016-04-09]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamenavedet>.
- [35] NEBESÁŘOVÁ, Jana. 2001. *Elektronová mikroskopie pro biology: SEM* [online]. [cit. 2016-04-09]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>.
- [36] PINKAS, Jiří a Zdeněk LOSOS. 2009. *Termická analýzy: metody termické analýzy*. Brno. Dostupné také z: <http://www.sci.muni.cz/chemsekce/tgir/uloha8.pdf>.

## 7. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

|   |  |
|---|--|
| A   | absorbance   |
| c   | koncentrace  |
| C <sub>2</sub> F  | dikalciumberit   |
| C <sub>2</sub> S  | dikalciumsilikát   |
| C <sub>3</sub> A  | trikalciomaluminát   |
| C <sub>3</sub> S  | trikalciumsilikát  |
| C <sub>4</sub> AF                                       | tetrakalciumaluminoforit                                     |
| C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>              | ettringit monosulfát   |
| C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub> | ettringit trisulfát  |
| CA  | kalciumaluminát  |
| C-A-F-H   | kalcium-aluminát-ferit-hydrát                                |
| C-A-H   | kalcium-aluminát-hydrát                                      |
| CEM   | cement   |
| CF  | kalciumferit   |
| CH  | portlandit   |
| C-S-H   | kalcium-silikát-hydrát                                       |
| DTA   | diferenciální termická analýza                               |
| DTG   | diferenciální termogravimetrie                               |
| ET-AAS  | atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací |
| FAAS  | plamenová absorpční spektrometrie                            |
| GTF   | faktor tolerance glukózy                                     |
| IR  | infračervené záření  |
| M30F  | Monosal 30F  |
| PAL   | povrchově aktivní látka                                      |
| RTG   | rentgenové záření  |
| SEM   | rastrovací elektronová mikroskopie                           |
| TG  | termogravimetrie   |
| UV  | ultrafialové záření  |
| V   | objem  |
| VIS   | viditelné záření   |
| XRD   | rentgenová difrakční analýza                                 |